

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА/GRADUATION THESIS

Исследование спектрально-люминесцентных свойств нанокристаллов перовскита
CsPb(Cl-Br) во фторфосфатном стекле

Автор/ Author

Макурин Артем Александрович

Направленность (профиль) образовательной программы/Major

Наноматериалы и нанотехнологии фотоники и оптоинформатики 2017

Квалификация/ Degree level

Бакалавр

Руководитель ВКР/ Thesis supervisor

Колобкова Елена Вячеславовна, доцент, доктор химических наук, Университет ИТМО,
факультет фотоники, профессор (квалификационная категория "профессор практики")

Группа/Group

V3427

Факультет/институт/кластер/ Faculty/Institute/Cluster

факультет фотоники

Направление подготовки/ Subject area

12.03.03 Фотоника и оптоинформатика

Обучающийся/Student

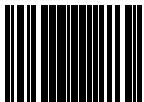
Документ подписан	
Макурин Артем Александрович	
17.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Макурин Артем
Александрович

(Фамилия И.О./ name
and surname)

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Колобкова Елена Вячеславовна	
17.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Колобкова
Елена
Вячеславовна

(Фамилия И.О./ name
and surname)

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University**

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ /
OBJECTIVES FOR A GRADUATION THESIS**

Обучающийся / Student Макурин Артем Александрович

Группа/Group V3427

Факультет/институт/кластер/ Faculty/Institute/Cluster факультет фотоники

Квалификация/ Degree level Бакалавр

Направление подготовки/ Subject area 12.03.03 Фотоника и оптоинформатика

Направленность (профиль) образовательной программы/Major Наноматериалы и нанотехнологии фотоники и оптоинформатики 2017

Специализация/ Specialization

Тема ВКР/ Thesis topic Исследование спектрально-люминесцентных свойств нанокристаллов перовскита CsPb(Cl-Br) во фторфосфатном стекле

Руководитель ВКР/ Thesis supervisor Колобкова Елена Вячеславовна, доцент, доктор химических наук, Университет ИТМО, факультет фотоники, профессор (квалификационная категория "профессор практики")

Срок сдачи студентом законченной работы до / Deadline for submission of complete thesis 28.05.2021

Техническое задание и исходные данные к работе/ Requirements and premise for the thesis

1. Синтез фторфосфатных стекол с квантовыми точками перовскита цезия с бромом, бромом и хлором. 2. Термообработка полученных образцов 3. Исследование влияния времени термообработки на размер квантовых точек 4. Исследование влияния размера квантовых точек и состава стекла на спектрально-люминесцентные характеристики (поглощение, люминесценцию) 5. Исследование влияния температуры на спектрально-люминесцентные характеристики

Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов)/ Content of the thesis (list of key issues)

1. Анализ литературы, связанной с темой диплома
2. Спектры поглощения
3. Спектры люминесценции
4. Анализ полученных результатов

Перечень графического материала (с указанием обязательного материала) / List of graphic materials (with a list of required material)

1. Зависимость оптической плотности образцов от состава и времени термообработки
2. Зависимость длины волны излучения образцов от состава и времени термообработки
3. Зависимость люминесценции от температуры

Исходные материалы и пособия / Source materials and publications

1 Kovalenko, M.V. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. / M.V. Kovalenko, L. Protesescu, M. I. Bondarchuk // Science. – 2017. – V. 358. – P.745-750.

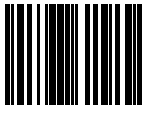
2 Колобкова, Е.В. Учебно-методическое пособие по лабораторным работам по курсу “фотоника” / Е.В. Колобкова // СПб: Университет ИТМО – 2018. – С. 42

3 Fu, Y. Broad wavelength tunable robust lasing from single-crystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) / Y. Fu, H. Zhu, C.C. Stoumpos, et al. // ACS Nano. – 2016. – V.10. – P. 7963-7972

Дата выдачи задания/ Objectives issued on 29.04.2021

СОГЛАСОВАНО / AGREED:

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Колобкова Елена Вячеславовна	
29.04.2021	

(эл. подпись)

Колобкова
Елена
Вячеславовна

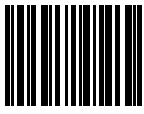
Задание принял к
исполнению/ Objectives
assumed by

Документ подписан	
Макурин Артем Александрович	
10.05.2021	

(эл. подпись)

Макурин Артем
Александрович

Руководитель ОП/ Head
of educational program

Документ подписан	
Никоноров Николай Валентинович	
13.05.2021	

(эл. подпись)

Никоноров
Николай
Валентинович

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University**

**АННОТАЦИЯ
ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ /
SUMMARY OF A GRADUATION THESIS**

Обучающийся/ Student

Макурин Артем Александрович

Наименование темы ВКР / Title of the thesis

Исследование спектрально-люминесцентных свойств нанокристаллов перовскита CsPb(Cl-Br) во фторфосфатном стекле

Наименование организации, где выполнена ВКР/ Name of organization

Университет ИТМО

**ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ/
DESCRIPTION OF THE GRADUATION THESIS**

1. Цель исследования / Research objective

Изучить спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек перовскита цезия во фторфосфатном стекле

2. Задачи, решаемые в ВКР / Research tasks

1. Синтез квантовых во фторфосфатном стекле 2. Термообработка полученных образцов 3. Измерение спектров поглощения и люминесценции 4. Измерение зависимости люминесценции от температуры

3. Краткая характеристика полученных результатов / Short summary of results/conclusions

1. При увеличении времени термообработки происходит сдвиг полос поглощения и люминесценции в длинноволновую область. 2. При увеличении температуры образцов происходит тушение люминесценции и изменение ширины запрещенной зоны нанокристаллов

4. Наличие публикаций по теме выпускной работы/ Have you produced any publications on the topic of the thesis

5. Наличие выступлений на конференциях по теме выпускной работы/ Have you produced any conference reports on the topic of the thesis

- 1 X Всероссийский конгресс молодых ученых 2021, 14.04.2021 - 17.04.2021 (Конгресс, статус - всероссийский)
- 2 X Международная конференция по фотонике и информационной оптике, 27.01.2021 - 29.01.2021 (Конференция, статус - международный)

6. Полученные гранты, при выполнении работы/ Grants received while working on the

thesis

7. Дополнительные сведения/ Additional information

Обучающийся/Student

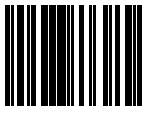
Документ подписан	
Макурин Артем Александрович	
17.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Макурин Артем
Александрович

(Фамилия И.О./ name
and surname)

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Колобкова Елена Вячеславовна	
17.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Колобкова
Елена
Вячеславовна

(Фамилия И.О./ name
and surname)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Коллоидные квантовые точки	7
1.2 Квантовые точки в матрице стекла	10
1.2.1 Устойчивость перовскита цезия к внешним воздействиям в стекле	10
1.2.2 Ансамбли квантовых точек	13
1.3 Температурные зависимости	16
2 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ	Ошибка! Закладка не определена.
3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	21
3.1 Спектроскопия поглощения	21
3.2 Спектроскопия люминесценции	22
3.3 Температурные исследования	23
4 РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ	25
4.1 Зависимость спектрально-люминесцентных свойств перовскита с бромом от времени термообработки	25
4.2 Зависимость спектрально-люминесцентных свойств перовскита с хлором и бромом от времени термообработки	28
4.3 Температурная зависимость нанокристаллов с бромом	32
4.4 Температурная зависимость смешанных нанокристаллов с бромом и хлором	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	45
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	46

ВВЕДЕНИЕ

Квантовые точки – вид полупроводниковой наноструктуры, характерной особенностью которой является размер менее радиуса экситона Бора (2-10 нм) [1]. Их теоретическое описание и изучение началось лишь в 80-х годах XX столетия. Оптические материалы, легированные данным типом полупроводников, имеют огромные перспективы благодаря своим уникальным оптическим свойствам, которые являются объектом обсуждений научной общественности. Именно поэтому они стремительно развиваются и по сей день.

Их особенность заключается в квантово-размерном эффекте, который позволяет изменять спектрально-люминесцентные характеристики наноматериалов посредством вариации размеров активатора. Таким образом, изменяя радиус и химический состав квантовых точек, можно получать материалы с различными оптическими характеристиками, а именно с различной шириной запрещенной зоны и спектры люминесценции с полосами, обладающие малой полушириной в широкой области видимого излучения: от УФ до ИК [2]. Также происходит смещение области поглощения.

Одной из важнейших особенностей является устойчивость к дефектам, которая является основным фактором, определяющим интенсивную люминесценцию квантовых точек [3].

Однако нанокристаллы, синтезированные распространенными на данный момент методами эпитаксии или коллоидной химии, обладают низкой стойкостью к внешнему воздействию, в связи с чем происходит падение квантового выхода с течением времени. Решить эту проблему можно путем добавления активатора в твердую матрицу стекла, которое служит защитной оболочкой от внешней среды. В таком случае спектрально-люминесцентные свойства излучателей практически не претерпевают деградации в ходе эксплуатации.

Для материалов оптики и фотоники, квантовые точки находят свое применение в лазерах [4], поляризаторах [5], светодиодах [6], солнечных панелях [7], фотоприемниках [8], а также в медицине в качестве оптических меток [9].

Таким образом, целью данной работы является исследование спектрально-люминесцентных характеристик квантовых точек CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Br}$, Cl) с различной их концентрацией в стекле.

Для достижения поставленных целей необходимо решить ряд следующих задач:

1. Синтезировать квантовые точки с различной взаимной концентрацией хлора и брома во фторофосфатном стекле
2. Термообработать образцы
3. Измерить спектры поглощения и люминесценции
4. Исследовать спектры люминесценции при различной температуре образцов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Коллоидные квантовые точки

Квантовые точки перовскита цезия CsPbX_3 ($X_3 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) являются перспективным материалом, благодаря их выдающимся свойствам, к которым можно отнести высокую интенсивность люминесценции с возможностью перестройки длины волны во всем видимом диапазоне, малое значение полуширины полосы излучения и высокий квантовый выход [1-11]. Метод формирования квантовых точек с помощью коллоидного синтеза позволяет легко получать нанокристаллы определенных форм и размеров в жидкости и на данном этапе развития уже существует возможность строгого контроля данного процесса. Также, в процессе роста, можно изменять концентрацию квантовых точек, что также даёт дополнительный контроль для синтеза. При необходимости возможно добиться роста квантовых точек по определенным направлениям, формируя различные формы, например тетраэдр [12]. На рисунках 1 и 2 представлены зависимости полос люминесценции и поглощения от состава квантовых точек перовскита, синтезированных путем коллоидной химии.

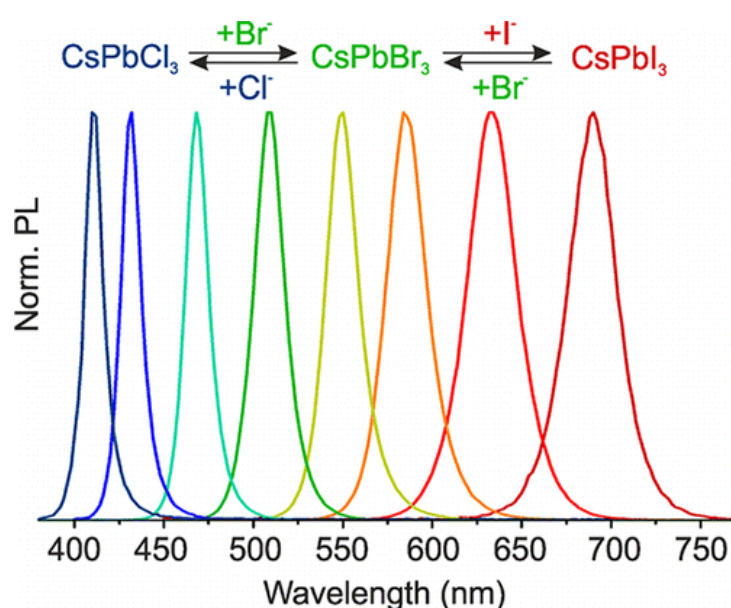


Рисунок 1 – Зависимость длины волны люминесценции от состава квантовых точек перовскита цезия [10]

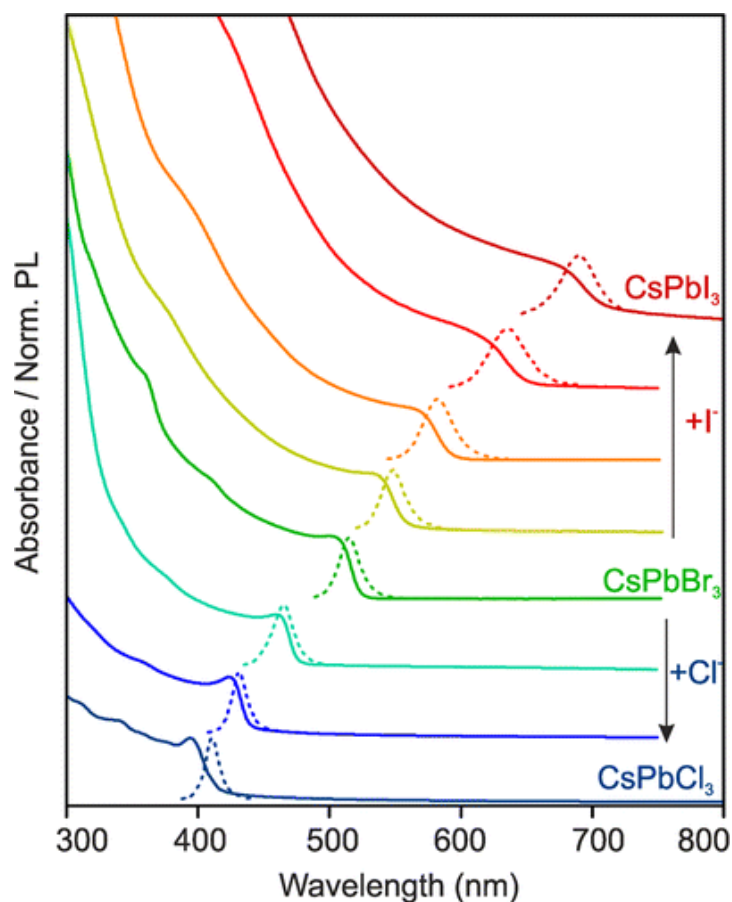


Рисунок 2 – Зависимость спектра поглощения (сплошная линия) и спектра люминесценции (прерывистая линия) от состава квантовых точек перовскита [10]

Бромидные нанокристаллы обладают полосой излучения в зеленой области спектра. Путем взаимного замещения хлора на бром происходит сдвиг полос в коротковолновую область. Замещение брома йодом способствует сдвигу в длинноволновую область спектра, что в совокупности позволяет покрыть весь видимый диапазон [2].

Первой группой ученых, которая отчиталась о создании коллоидных квантовых точек методом термальной инъекции, была группа Коваленко [13]. Им удалось достичь квантового выхода порядка 90% в диапазоне, покрывающим 140% NTSC цветового пространства. На рисунке 3 представлено излучение квантовых точек перовскита, отложенных на СИЕ цветовом пространстве.

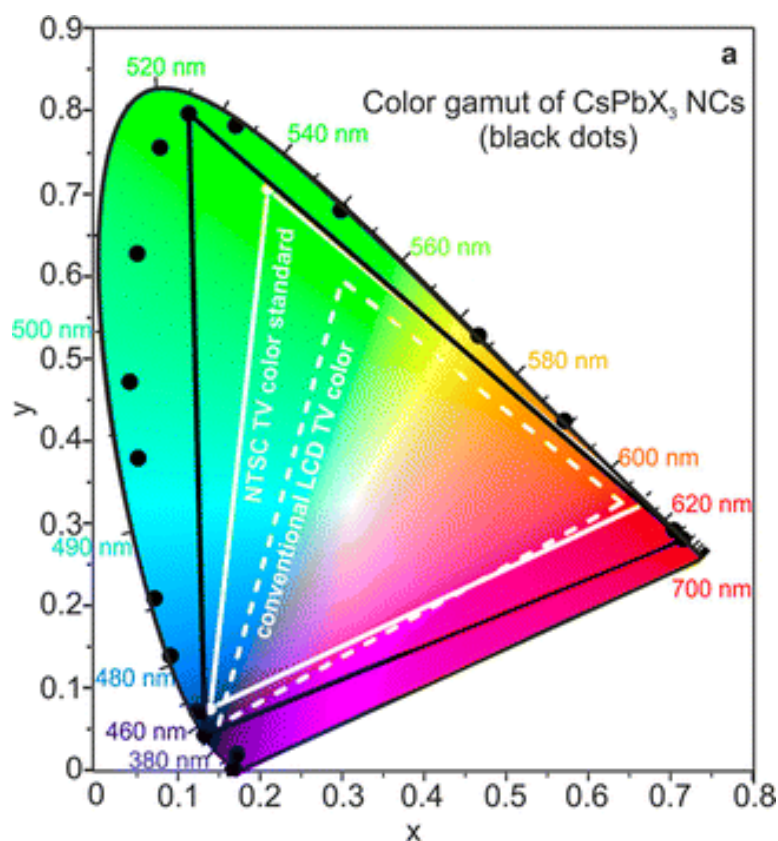


Рисунок 3 – Излучение квантовых точек на CIE диаграмме и сравнение с обычными цветовыми стандартами LCD и NTSC [13]

Однако нанокристаллы, синтезированные путем коллоидной химии, обладают существенным недостатком, заключающимся в их быстрой деградации излучения под воздействием внешней среды. Нахождением в воде или при повышенной температуре ведут к сильному гашению люминесценции [11].

Таким образом, предпринимаются попытки избежать деградации излучения путем создания защиты вокруг нанокристаллов. На сегодняшний день были изготовлены квантовые точки в различных оболочках, мезопористых структурах, тонких пленках и тд. [14-17]. Допирование редкими землями также позволяет увеличить устойчивость перовскита к внешним факторам [18-19]. Данные методы хоть и позволяют увеличить стабильность нанокристаллов, но принципиально и исчерпывающе решить данную проблему не могут.

1.2 Квантовые точки в матрице стекла

1.2.1 Устойчивость перовскита цезия к внешним воздействиям в стекле

Легирование матрицы стекла квантовыми точками идея довольно новая. На сегодняшний день продемонстрирована возможность синтеза квантовых точек в фосфатных стеклах из расплава с последующей термообработкой [20]. Другая работа сообщает об успешном синтезе во фторсиликатном стекле [21]. Ещё одна статья повествует о легировании борогерманатного стекла [22]. В результате заключения CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) в твердую матрицу стекла, нанокристаллы показывают высокую устойчивость к влаге, температуре и свету с высокими значениями квантового выхода. На рисунке 4 визуальным образом показано, что при нахождении квантовых точек в боросиликатном стекле они не подвергаются деградации даже спустя 100 дней после погружения в воду.

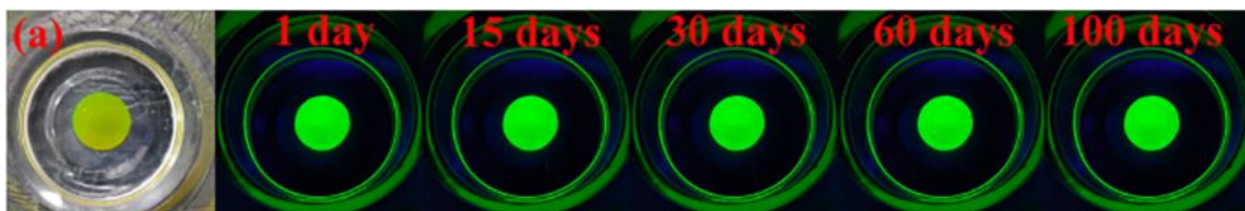


Рисунок 4 – Образец с CsPbBr_3 в боросиликатном стекле, погруженное в воду под ультрафиолетом [23]

По сравнению с нанокристаллами в растворе, квантовые точки перовскита, заключенные в матрицу стекла, показывают минимальный спад интенсивности люминесценции в 4,2 % при нахождении в условиях повышенной температуры 85°C и влажности 85 % (рисунок 5). За то же время, при идентичных условиях, в коллоидных квантовых точках потерялось 95,4 % интенсивности от начальной, что непременно показывает значительное повышение стабильности перовскита при включении в матрицу стекла.

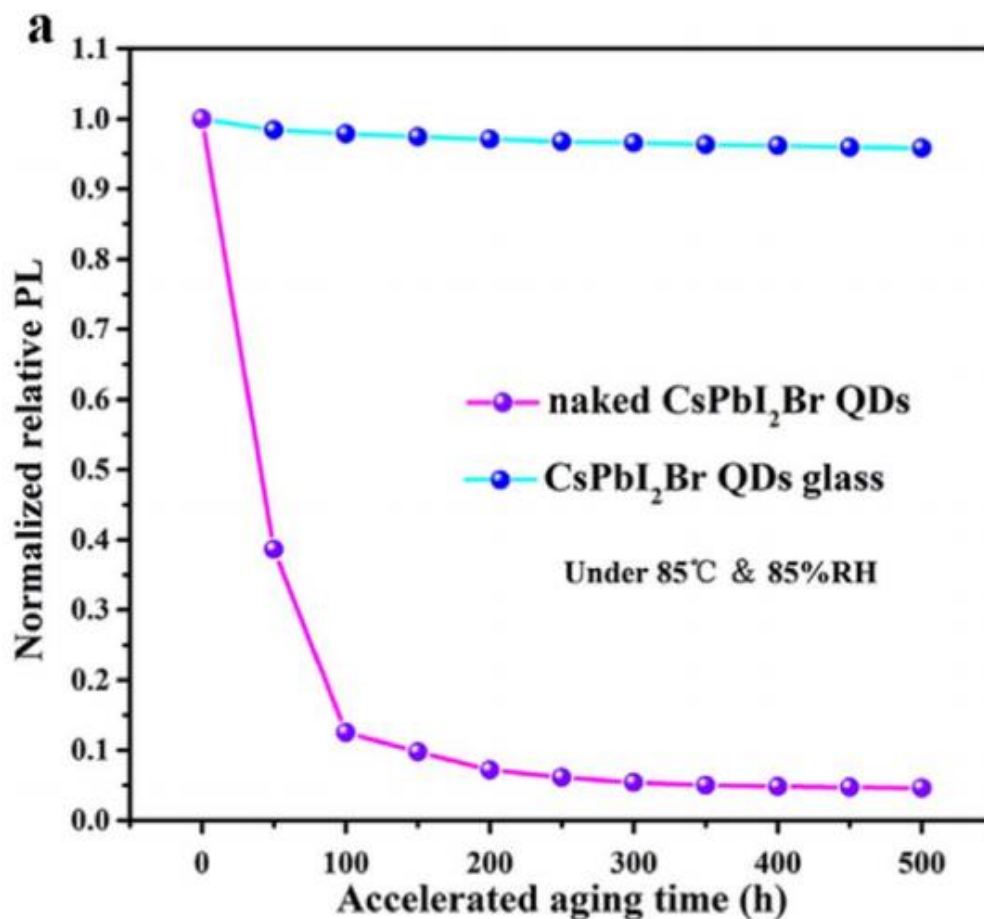


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности люминесценции от времени при температуре 85 °С и влажности 85 % [24]

Для определения потери люминесценции при высоких температурах был поставлен эксперимент с циклическим нагревом и охлаждением. На рисунке 6 показаны результаты нескольких стадий нагрева/охлаждения образца с CsPbI₂Br с нормированной интенсивностью фотолюминесценции при 300 К. Эксперимент показывает, что при нагреве до 400 К и охлаждении обратно до комнатной температуры остаётся 98,6% исходной интенсивности. При циклическом нагреве/охлаждении до 450 К остается 95,2%. Даже при достижении 500 К нанокристаллы показывают обратимость более 80%, что позволяет использовать данный материал для длительного и мощного освещения [24].

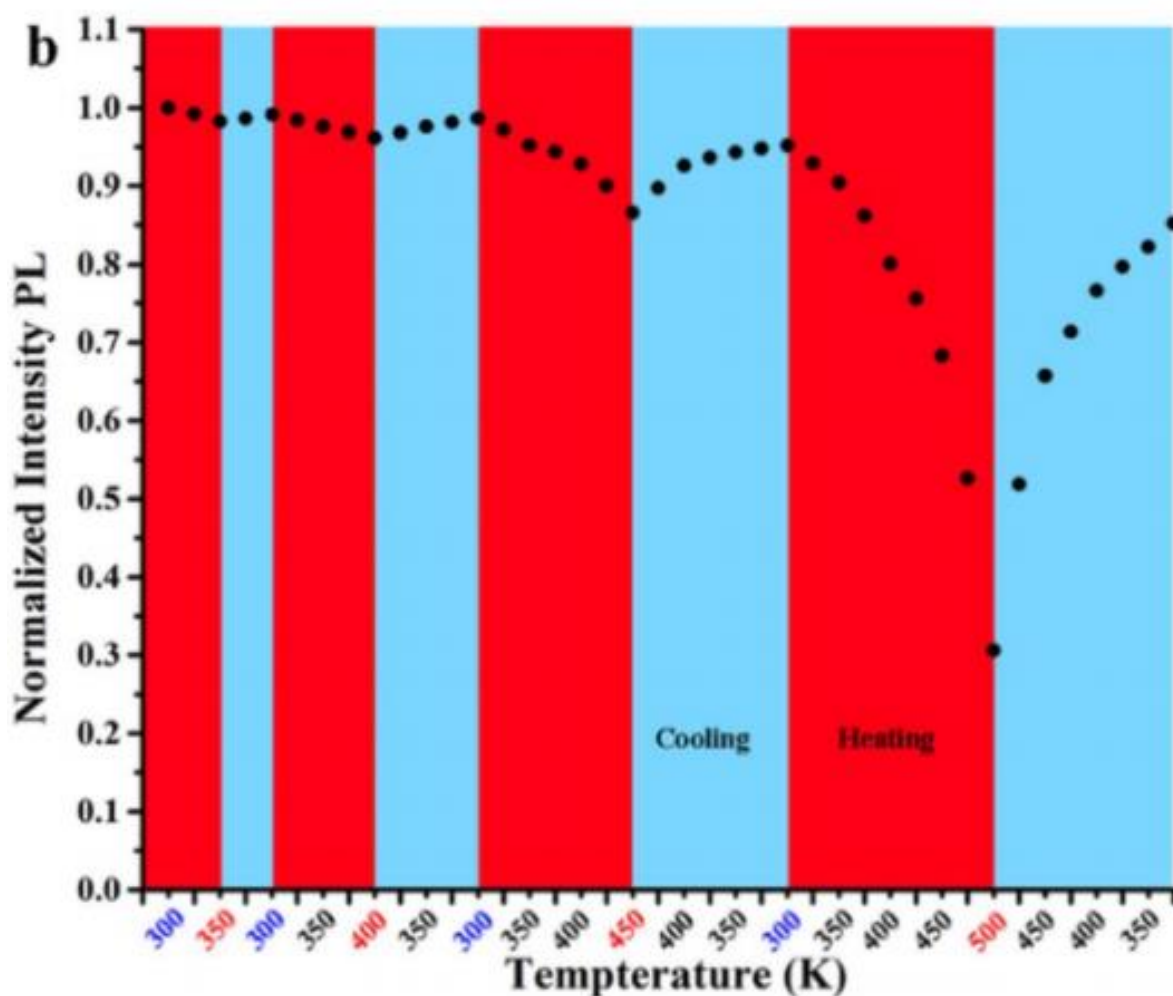


Рисунок 6 – Зависимость интенсивности люминесценции при циклическом нагреве и охлаждении образца с CsPbI₂Br [24]

Также, создавая смешанные катионные системы $A_{1-x}Cs_xPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$), можно увеличивать квантовый выход люминесценции и дополнительно улучшать стабильность перовскита. В одной из статей, в качестве катионной добавки был использован Rb, позволяющий сильно сдвигать ширину запрещенной зоны и получать синие светодиоды [25]. Путем внедрения K^+ в солнечные элементы из перовскита на основе цезия и свинца можно также улучшить их характеристики. Было обнаружено, что использование нанокристаллов $Cs_{0.925}K_{0.075}PbI_2Br$ для планарной архитектуры солнечных элементов на основе перовскита галогенида свинца обеспечивает эффективность преобразования энергии 10,0% [26].

1.2.2 Ансамбли квантовых точек

Как упоминалось ранее, синтез перовскита методами коллоидной химии достиг технологического прогресса, который позволяет, варьируя температуру или концентрацию того или иного элемента, полностью контролировать процесс и создавать нанокристаллы определенных размеров с малым значением погрешности. На рисунке 7 представлены образцы с квантовыми точками под ультрафиолетом и соответствующие им спектры люминесценции на рисунке 8.

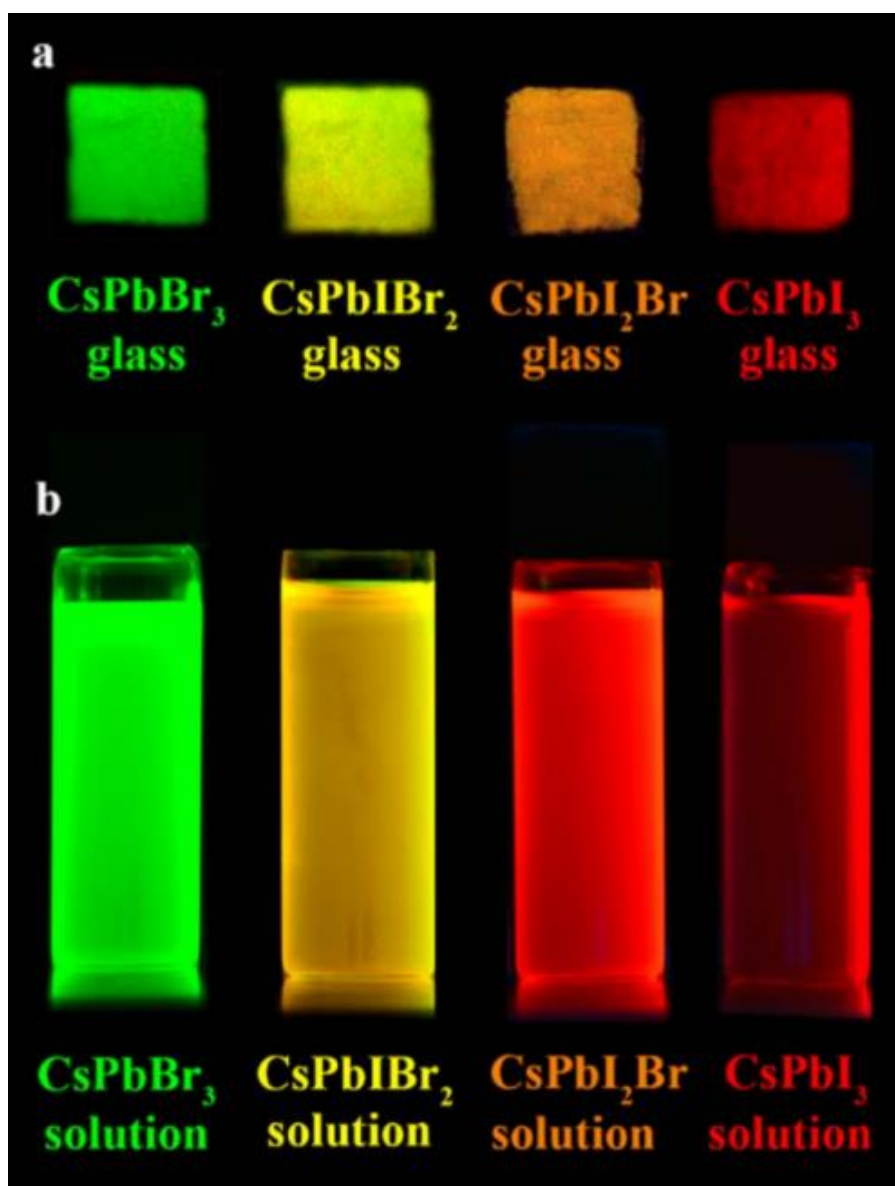


Рисунок 7 – Фотография CsPbX_3 в стекле и в растворе под ультрафиолетом [24]

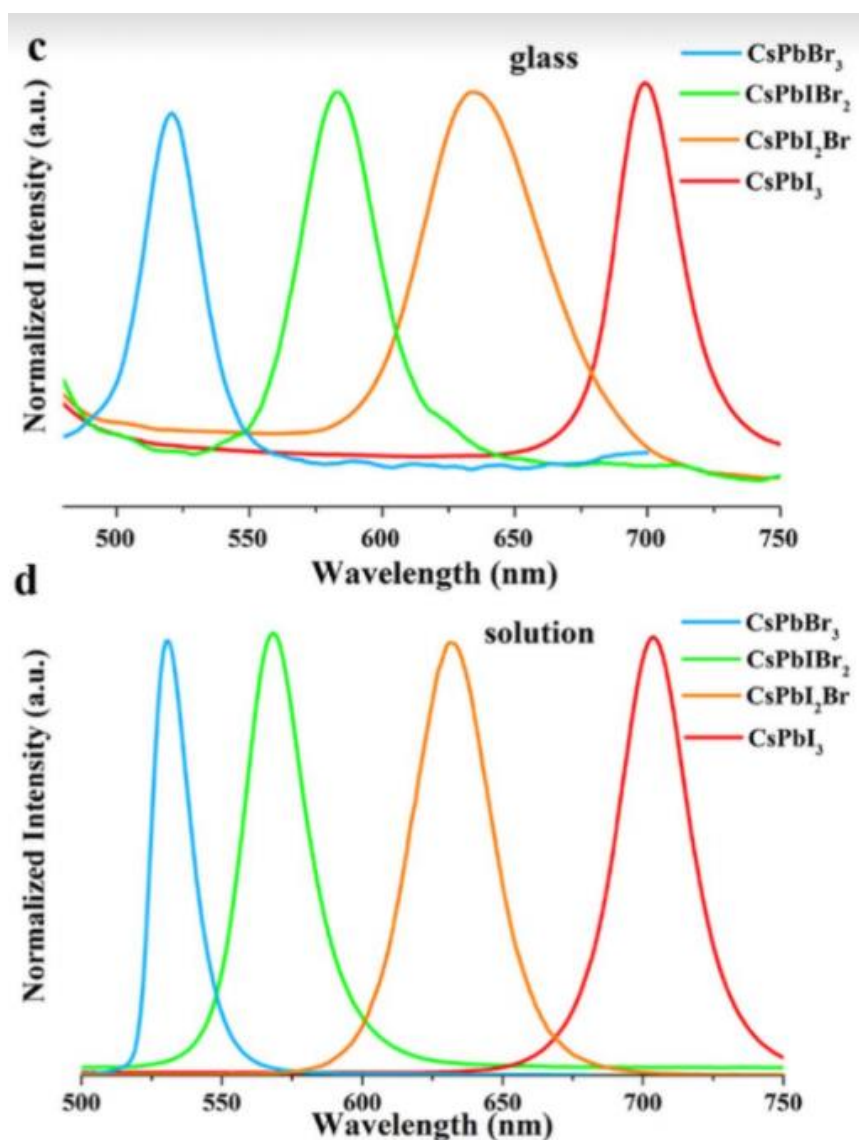


Рисунок 8 – Спектры люминесценции CsPbX_3 в растворе и стекле [24]

Как видно из рисунка 8, полуширина полос для перовскита в стекле больше, чем в растворе, к тому же наблюдается размытость в области низких интенсивностей. Связано явление с неоднородным уширением и разбросу квантовых точек в стекле по ансамблю, где каждая точка вносит свой вклад в общую характеристику излучения (рисунок 9) [27]. Если в коллоидной химии можно строго контролировать процесс роста нанокристаллов, то в случае со стеклом, единственный метод контроля – это температура и длительность термообработки, что усложняет процесс получения образца с определенными параметрами. Характерное распределение квантовых точек по размеру представлено на рисунке 10.

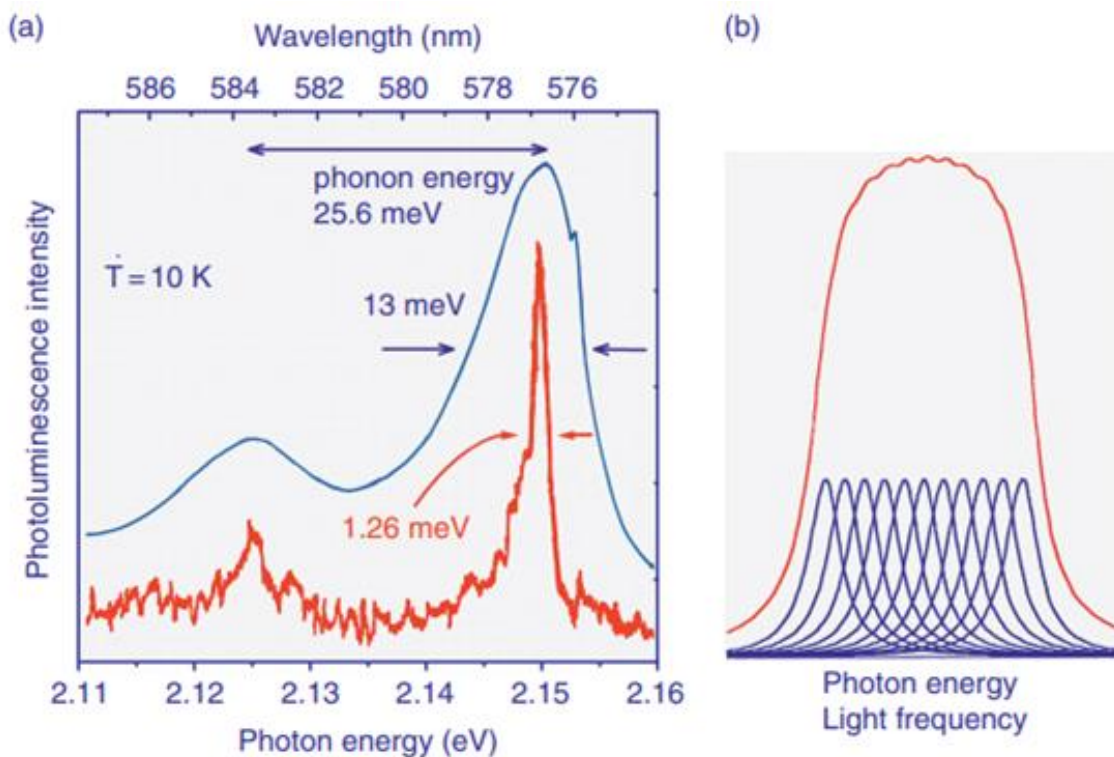


Рисунок 9 – (а) Спектр излучения точечной люминесценции (красный спектр) вместе со средним по ансамблю спектром (синий) и (б) объяснение неоднородного уширения [18]

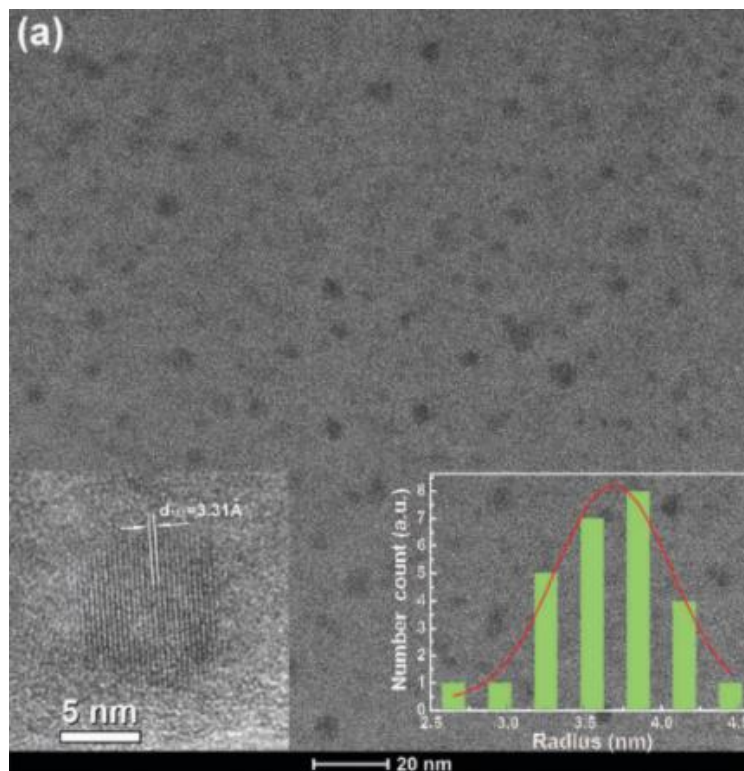


Рисунок 10 – Снимок с просвечивающего электронного микроскопа нанокристаллов CsPbBr_3 и диаграмма распределения нанокристаллов по размеру в стекле [28]

1.3 Температурные зависимости

Хорошо известно, что спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек сильно зависят от температуры. Однако, большинство экспериментальных измерений коллоидных нанокристаллов проводились при комнатных температурах [10, 29-30]. Недавно были широко исследованы температурные зависимости фотолюминесценции квантовых точек с халькогенидами Cd и Pb [31-34]. Во всех исследованиях наблюдается явная зависимость ширины запрещенной зоны, интенсивности фотолюминесценции и полуширины от температуры. Во всех случаях интегральная интенсивность люминесценции уменьшается с ростом температуры, а полуширина полосы увеличивается из-за электрон-фононного взаимодействия [35-36].

Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры имеет более сложный характер. В её формировании участвуют два противоборствующих процесса, а именно термическое расширение нанокристалла и электрон-фононное взаимодействие [37-38]. Также свой вклад вносят и фазовые переходы.

Ранее была исследована линейная температурная зависимость ширины запрещенной зоны CsPbBr_3 в диапазоне 5.8-295 К [39]. Зависимость в диапазоне 80-380 К приобретала нелинейный характер [40]. Данная нелинейность, как упоминалось ранее, была объяснена электрон-фононным взаимодействием, термическим расширением и фазовыми переходами в области 360 К.

График зависимости люминесценции CsPbBr_3 от температуры представлен на рисунке 11. Как видно из спектров, при повышении температуры происходит падение интенсивности люминесценции. На данной графике представлены только низкотемпературные измерения.

На рисунке 12 представлена зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для бромидных монокристаллов разного состава. В спектре всех трех полос наблюдается перегиб кривой, соответствующий фазовым

переходам. Для монокристалла перовскита цезия, низкотемпературной фазой является орторомбическая. Затем, происходит резкое изменение коэффициента наклона на 380 К из-за перехода кристаллической решетки в тетрагональную фазу. Окно для тетрагональной фазы составляет всего 20 К, пока решетка не трансформируется в кубическую высокотемпературную структуру на 403 К [41].

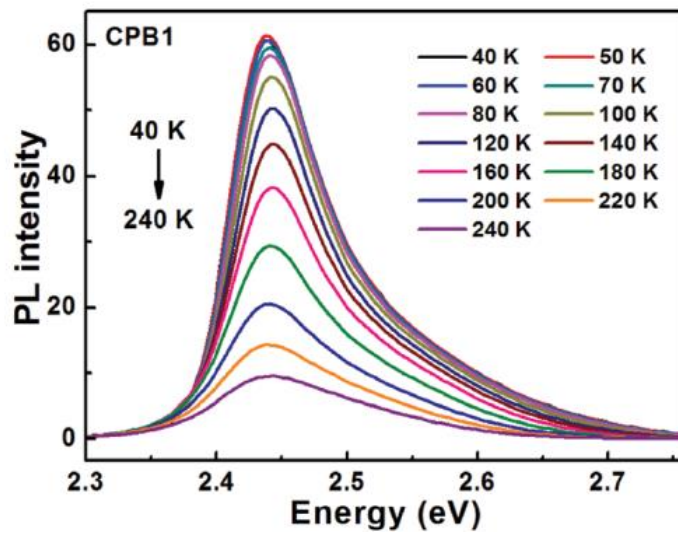


Рисунок 11 – Зависимости люминесценции CsPbBr_3 от температуры [28]

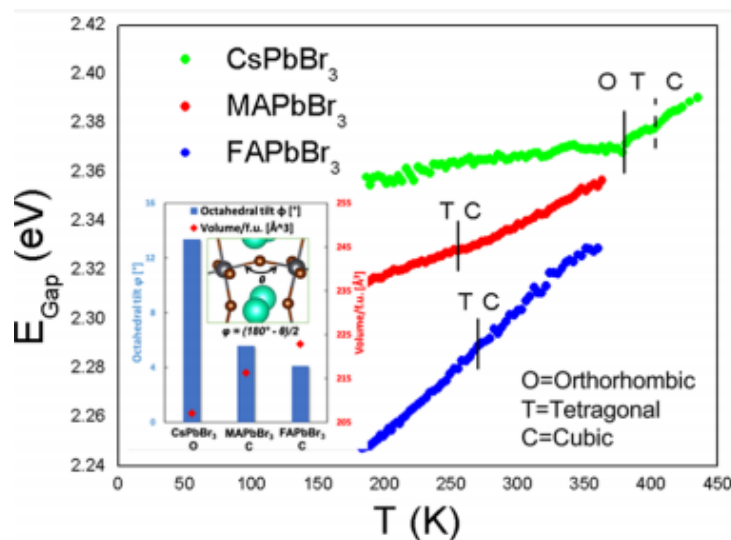


Рисунок 12 – Зависимость ширины запрещенной зоны для перовскита с разным составом [41]

На рисунке 13 изображена зависимость интегральной интенсивности (площади под полосой люминесценции) от температуры. Зависимость приведена в логарифмическом масштабе. Как видно из графика, при повышении температуры происходит падение интенсивности фотолюминесценции, что говорит о работе механизмов тушения.

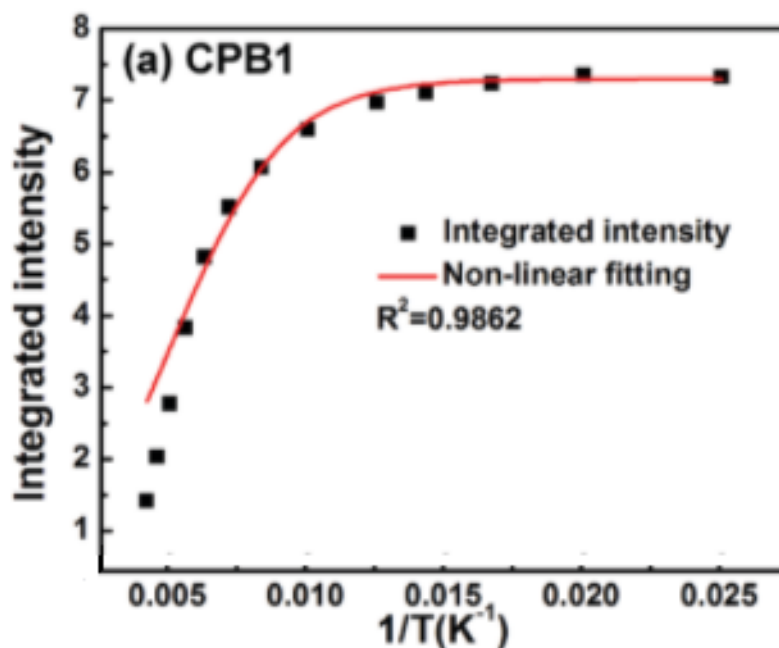


Рисунок 13 – Зависимость интегральной интенсивности $CsPbBr_3$ от обратной температуры в логарифмическом масштабе [28]

Спектр зависимости фотолюминесценции $CsPbCl_3$ от температуры представлен на рисунке 14. Каждая полоса была аппроксимирована Гауссом для извлечения пика длины волны излучения и полуширины. Уширение полос с повышением температуры происходит, как и в бромидных нанокристаллах, из-за вибрации решетки, интерпретируемое как электрон-фононное взаимодействие. Такое взаимодействие сильно влияет на зонную структуру кристалла [42].

Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для $CsPbCl_3$ представлена на рисунке 15. Примерно до 175 К в перовските наблюдается

синий сдвиг фотолюминесценции. После примерно 175 К происходит фазовый переход, который изменяет движение пика люминесценции обратно в красную область. Наблюдение сужения запрещенной зоны в нанокристаллах CsPbX₃ при понижении температуры контрастирует с поведением, типичным для обычных полупроводников, в которых наблюдается синее смещение. Объемный CsPbCl₃, как известно, претерпевает 5 структурных фазовых изменений. Выше 320 К – кубическая, 315-320 К – тетрагональная, 310-315 К – орторомбическая, ниже 310 К – моноклинная, 180-200 К – потеря центра симметрии (триклинная фаза).

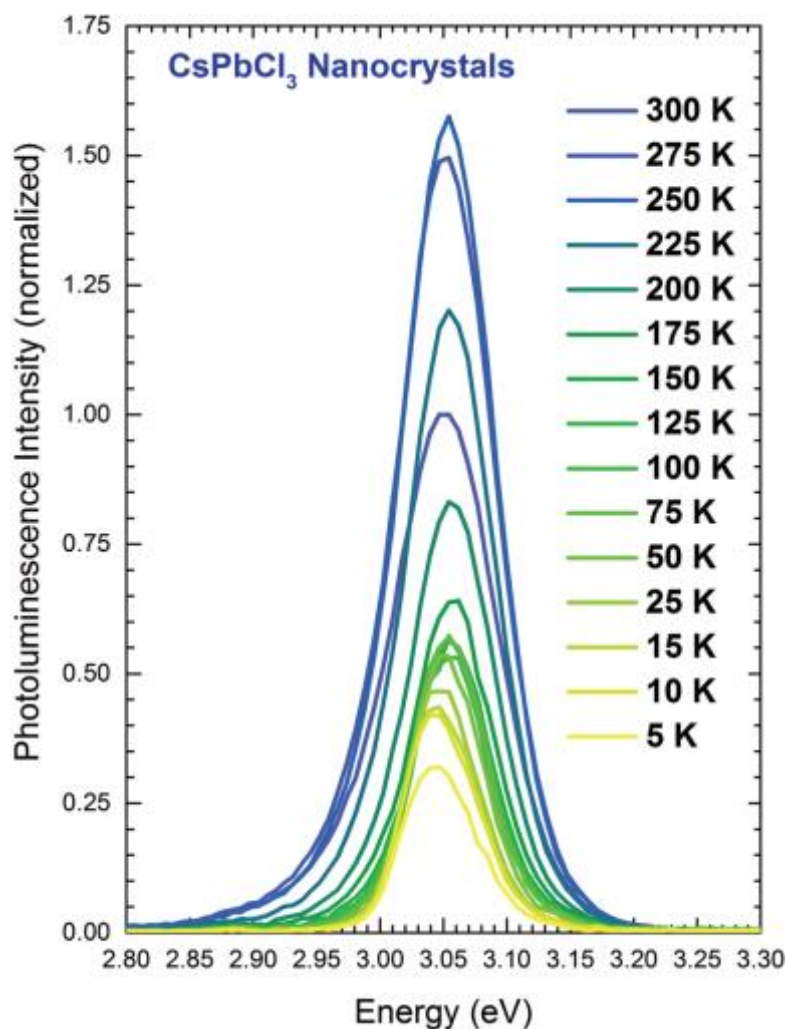


Рисунок 14 – Зависимость фотолюминесценции CsPbCl₃ от температуры [42]

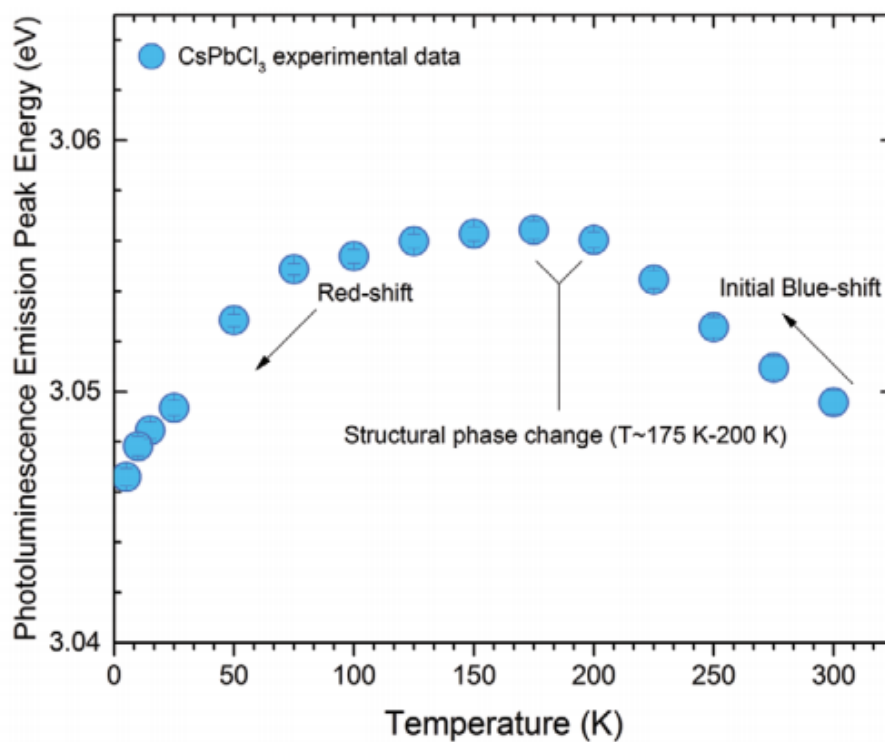


Рисунок 15 – Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для CsPbCl₃ [42]

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Объект исследования

Объектом исследования данной выпускной квалификационной работы является фторфосфатное стекло $40\text{P}_2\text{O}_5\text{--}35\text{BaO}\text{--}5\text{NaF}\ 10\text{AlF}_3\text{--}5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--}1\text{Cs}_2\text{O}\text{--}2\text{PbF}_2$, легированное BaBr_2 и NaCl_2 . В результате получалось стекло с квантовыми точками CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$).

Образцы были синтезированы в стеклоуглеродном тигле при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Шихта расплавлялась в течение 20 минут, затем расплав отливался на пластину из стеклоуглерода и прессовался для образования плоской поверхности толщиной в 2 мм.

Нанокристаллы перовскита образовывались в результате самокристаллизации стекла во время закалки расплава и росли с дальнейшей термообработкой.

Термообработка проводилась в течение 30, 60 и 90 минут при температуре $415\text{ }^\circ\text{C}$ (ниже температуры T_g , в целях избегания процесса кристаллизации стекла).

2.2 Спектроскопия поглощения

Регистрация спектров поглощения полученных образцов проводилась с помощью двулучевого спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 650 (рисунок 16) при комнатной температуре в диапазоне от 800 до 200 нм с шагом в 0,2 нм. Образцы были предварительно подготовлены к измерениям посредством шлифовки и полировки с обеих сторон.



Рисунок 16 – Спектрофотометр Perkin Elmer lambda 650

2.3 Спектроскопия люминесценции

Регистрация спектров люминесценции полученных образцов проводилась с помощью спектрофлуориметра Perkin Elmer LS50B (рисунок 17) при комнатной температуре с шагом 0.5 нм. Длина волны возбуждающего света составляла 400 нм.



Рисунок 17 – Спектрофлуориметр Perkin Elmer LS50B

2.4 Температурные исследования

Температурные измерения проводились с помощью экспериментальной установки, представленной на рисунке 18.

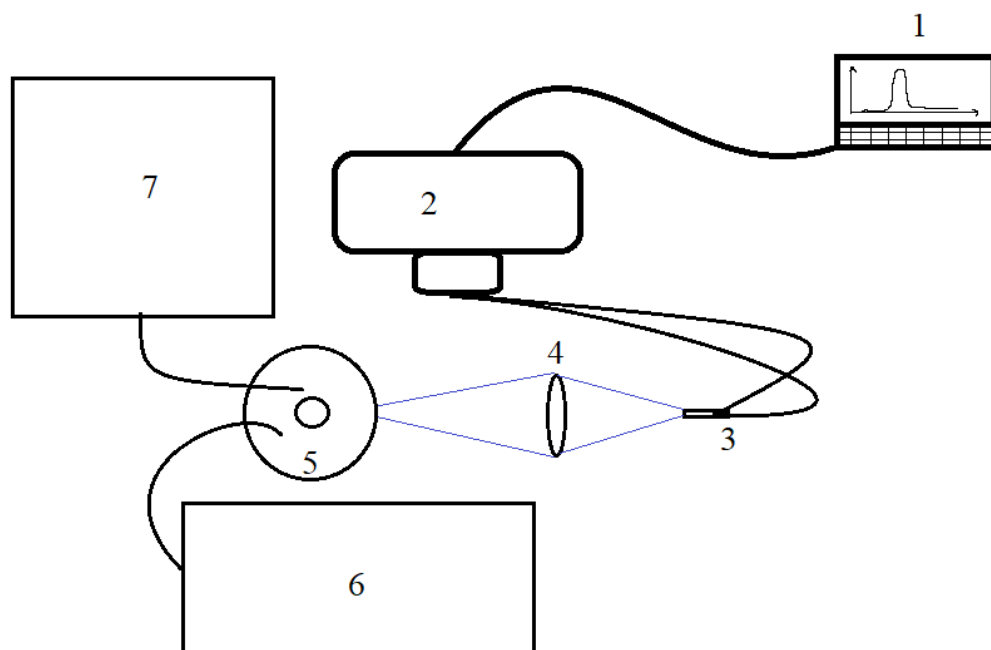


Рисунок 18 – Экспериментальная установка для измерения температурной зависимости люминесценции 1 – компьютер, 2 – спектрофлуориметр, 3 – парное оптоволокно, 4 – фокусирующая линза, 5 – термостат, 6 – криогенная приставка с переменной температурой, 7 – вакуумный насос

Возбуждающий свет от лампы спектрофлуориметра фокусируется на входной канал оптоволокна. После выхода из канала излучение собирается линзой, в фокусе которой находится образец, закрепленный в термостате. Люминесценция образца собирается в обратном направлении через линзу в волокно и выводится на приемник спектрофлуориметра, который соединен с компьютером. Термостат, в свою очередь, подключен к криогенной приставке с переменной температурой Variable Temperature Cell, позволяющей регулировать температуру внутри термостата в пределах от -199 до 250°C . Измерения при температуре выше комнатной (30 - 150°C) проводились с помощью нагрева, регулируемого подставкой. Измерения при температурах ниже комнатной (-180 - 30°C) производились с помощью жидкого азота,

который заливался непосредственно в криостат. Для таких измерений необходим вакуум, который создавался при помощи вакуумного насоса, понижающего давление до 20 мбар с погрешностью в 20%.

3 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Зависимость спектрально-люминесцентных свойств перовскита с бромом от времени термообработки

Образец с бромом был термообработан в печи при температуре 415 °С в течение 30, 60 и 90 минут. Стекло из изначально визуально прозрачного приобретало желтый цвет (рисунок 19), что свидетельствует о росте квантовых точек.

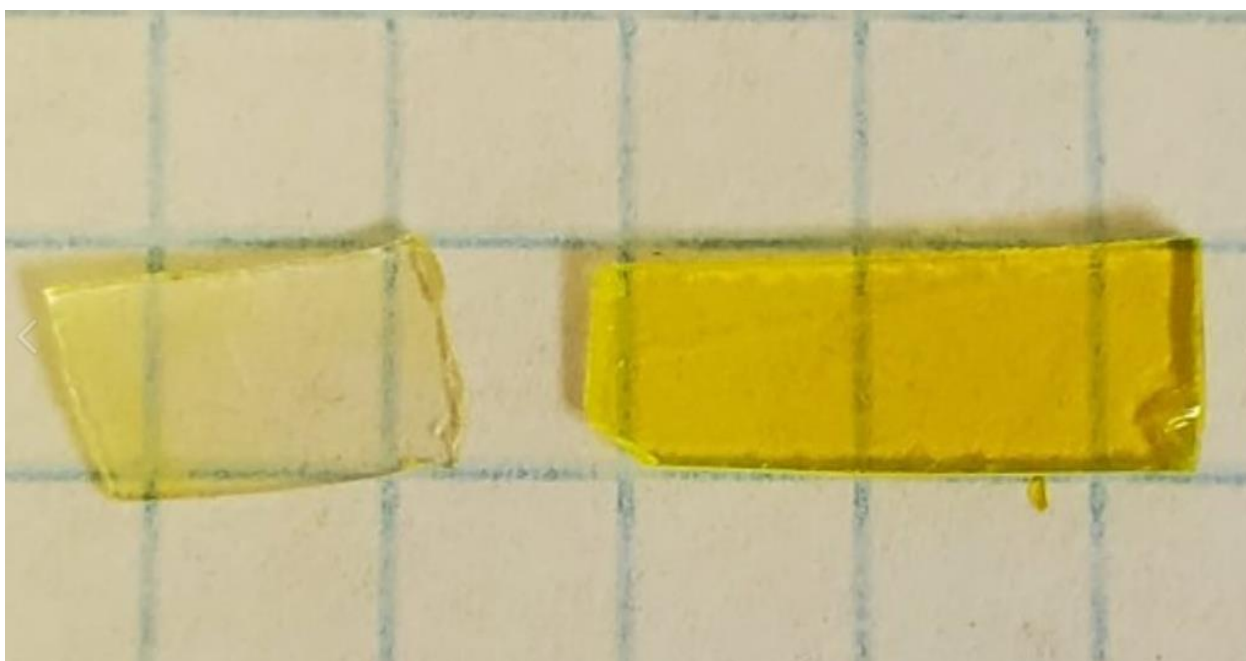


Рисунок 19 – Образец с бромом до (слева) и после (справа) термообработки

Соответствующие спектры поглощения и люминесценции представлены на рисунках 20, 21.

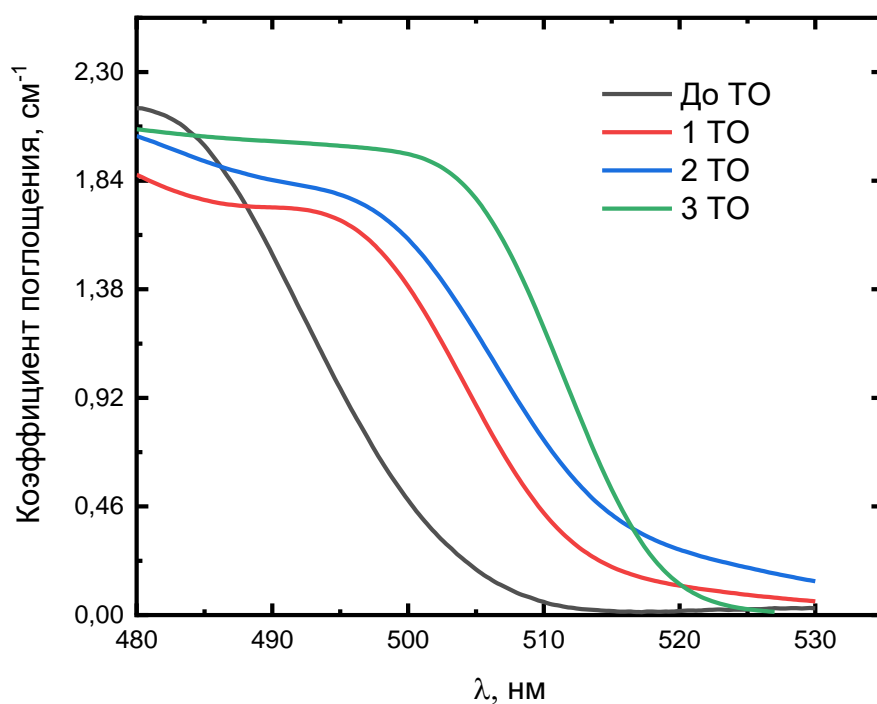


Рисунок 20 – Спектры поглощения квантовых точек с бромом с различным временем термообработки

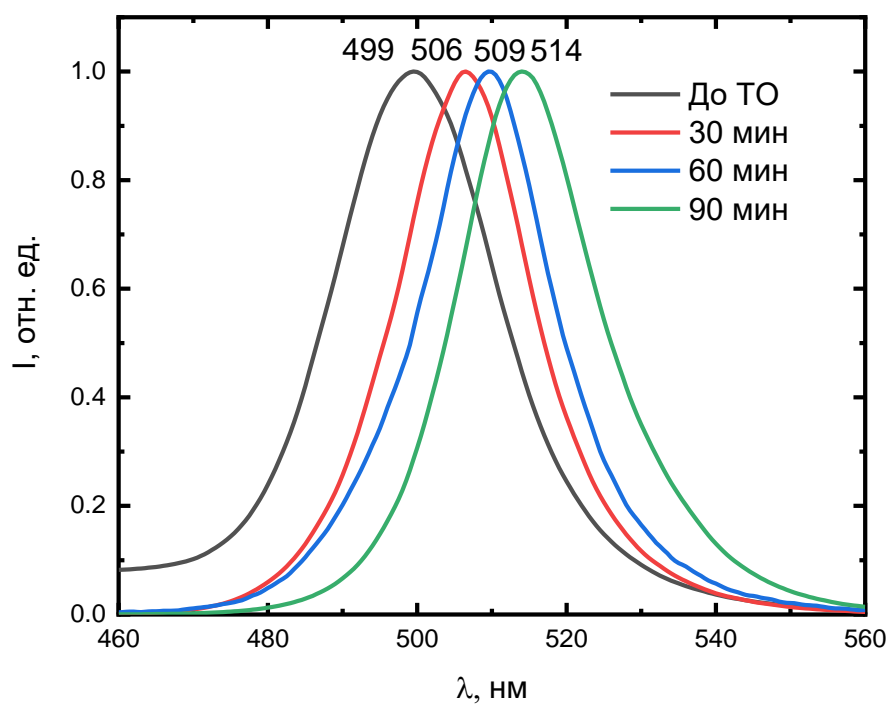


Рисунок 21 – Спектры люминесценции квантовых точек с бромом с различным временем термообработки

Как видно из спектра поглощения, полосы сдвигаются в длинноволновую область с увеличением времени термообработки. На графике представлен лишь край зоны поглощения без характерного экситонного пика из-за сильного поглощения активатора.

В спектре люминесценции тоже происходит сдвиг полос от 499 нм до 514 нм. Полуширина пиков составляет около 20 нм. Также для квантовых точек характерны малые значения стоксова сдвига, примерно 15 нм. Таким образом, полоса поглощения заходит в область люминесценции, что приводит к реабсорбции излучения, и характерному искажению полос последних.

На рисунке 22 приведен график Таука для каждой из стадий термообработки. Как видно из спектра, с ростом нанокристаллов происходит уменьшение ширины запрещенной зоны со сдвигом в красную область. Значения составляют 2,520 эВ, 2,460 эВ, 2,452 эВ и 2,426 эВ при увеличении времени термообработки соответственно.

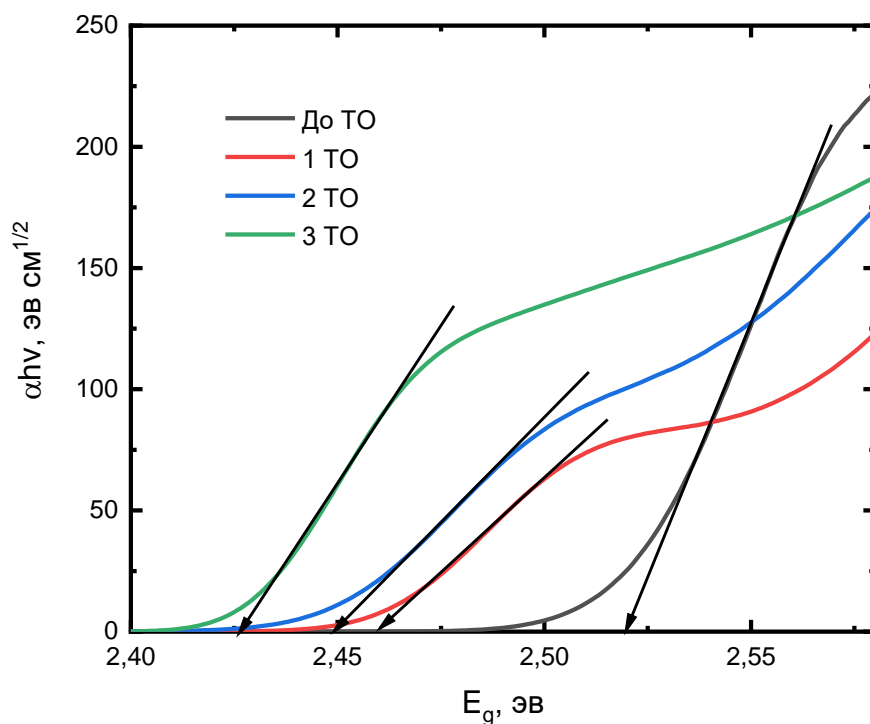


Рисунок 22 – График Таука для различного времени термообработки

3.2 Зависимость спектрально-люминесцентных свойств перовскита с хлором и бромом от времени термообработки

Образцы, содержащие смешанную структуру с хлоридами и бромидами $\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ были термообработаны при тех же условиях. В итоге цвет изменялся от прозрачного до ярко зеленого (рисунок 23).

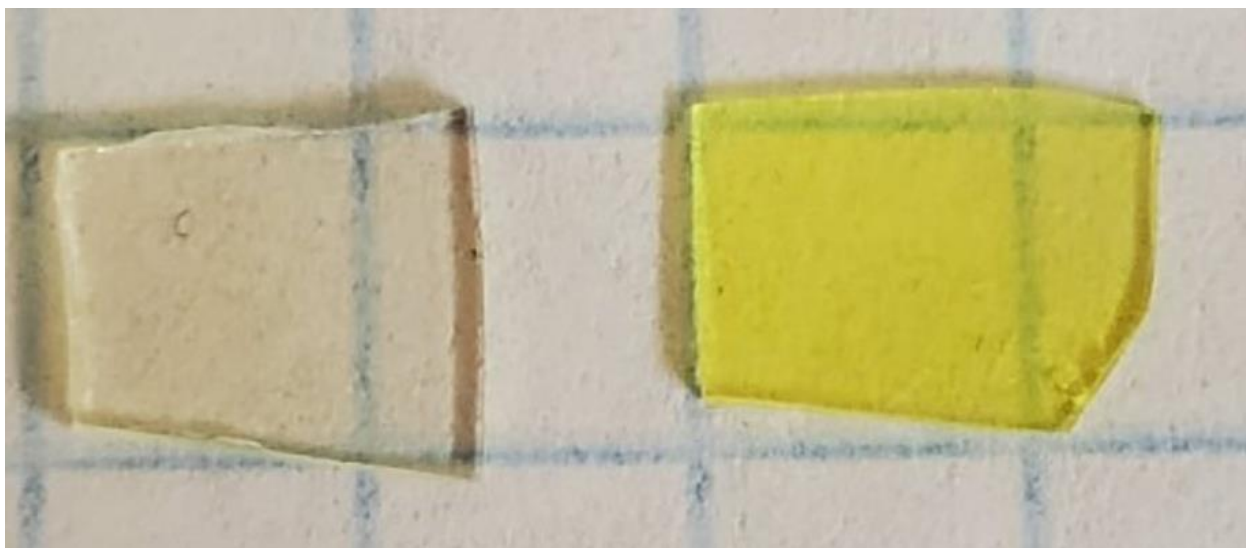


Рисунок 23 – Образец с бромом и хлором до (слева) и после (справа) термообработки

Соответствующие спектры поглощения и люминесценции представлены на рисунках 24, 25.

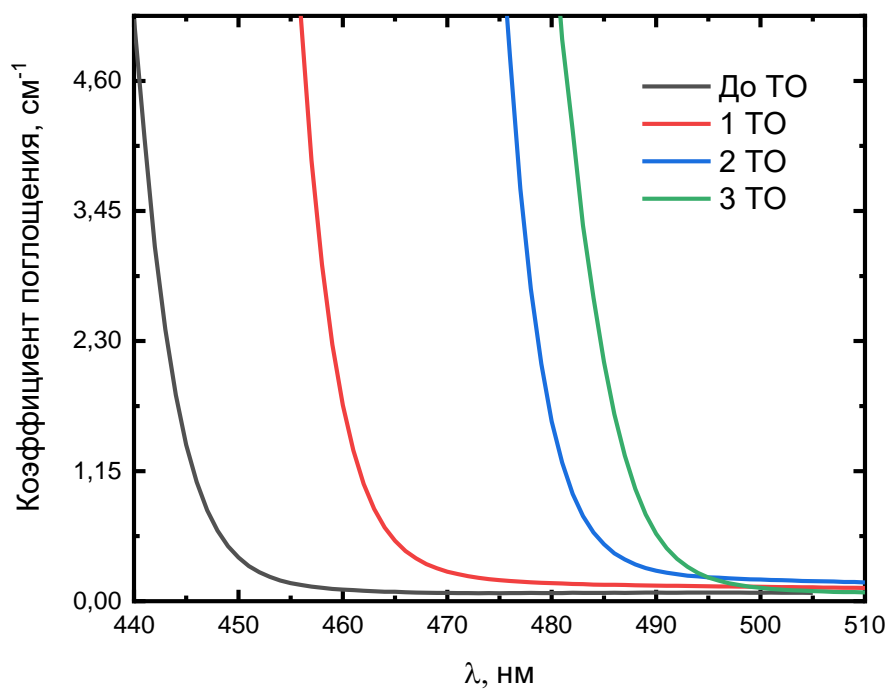


Рисунок 24 – Спектры поглощения квантовых точек с бромом и хлором с различным временем термообработки

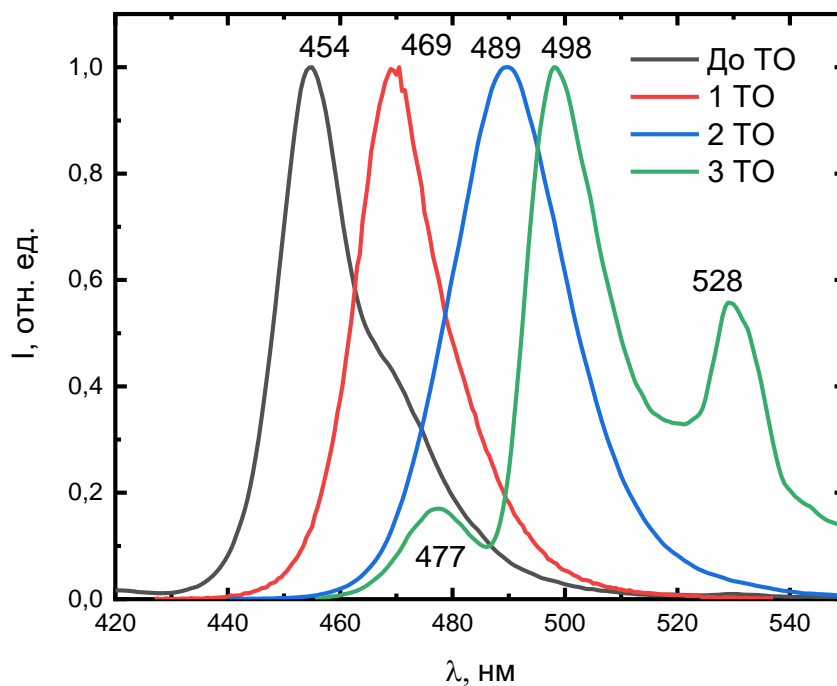


Рисунок 25 – Спектры люминесценции квантовых точек с бромом и хлором с различным временем термообработки

Аналогично бромидным стеклам, спектры поглощения и люминесценции сдвигаются в длинноволновую область с увеличением времени термообработки. Край границы поглощения сдвигается с 450 нм до 495 нм. Максимум полосы излучения проходит область от 454 нм до 498 нм. Полуширина составляет примерно 20 нм. Левый край полос возрастает быстрее правого, что объясняется реабсорбцией излучения из-за малых значений стоксова сдвига.

В полосе люминесценции до термообработки наблюдается ступенька на 470 нм, что говорит о том, что в стекле синтезировалась не одна фаза перовскита.

Полоса после 90 минут термообработки содержит 3 пика на 477, 498 и 528 нм, что говорит о фазовой сегрегации в материале. Пик на 477 нм имеет маленькую интенсивность так как находится в области сильного поглощения. Пик на 498 соответствует нанокристаллу хлора с бромом. Пик на 528 соответствует чистому бром. Это происходит потому, что в процессе охлаждения стекла после синтеза разные области расплава охлаждаются с разной скоростью из-за малой вязкости, в результате рост каждой точки протекает с различной скоростью.

Также на рисунке 26 приведен график Таука для всех стадий ТО. Аналогично бромидным нанокристаллам, наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением размера. С увеличением времени термообработки её величина составляет 2,797 эв, 2,700 эв, 2,592 эв и 2,560 эв соответственно.

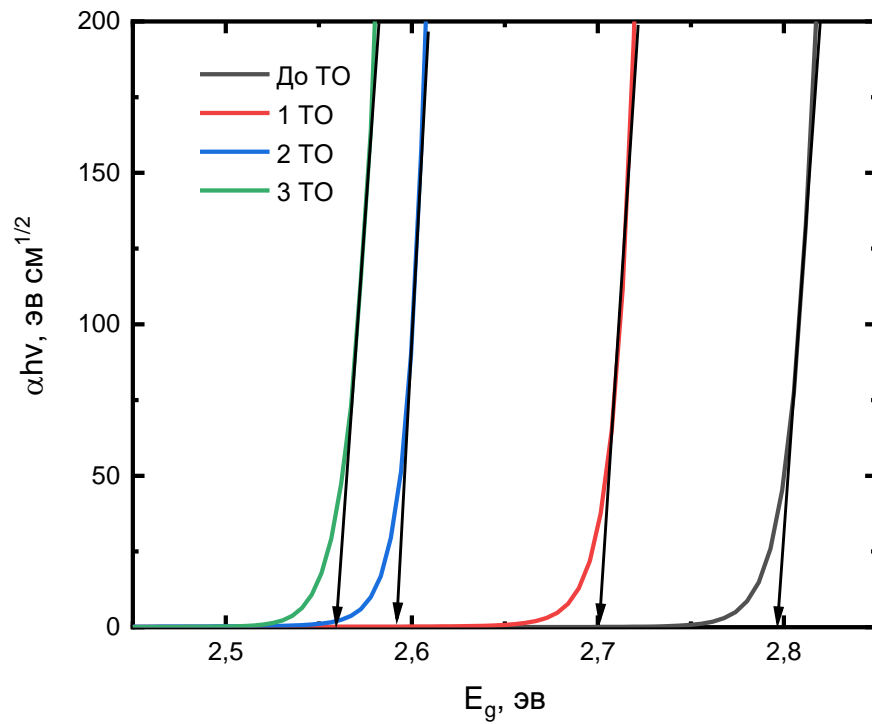


Рисунок 26 – График Таука для различного времени термообработки

Образцы под ультрафиолетовой лампой представлены на рисунке 27.

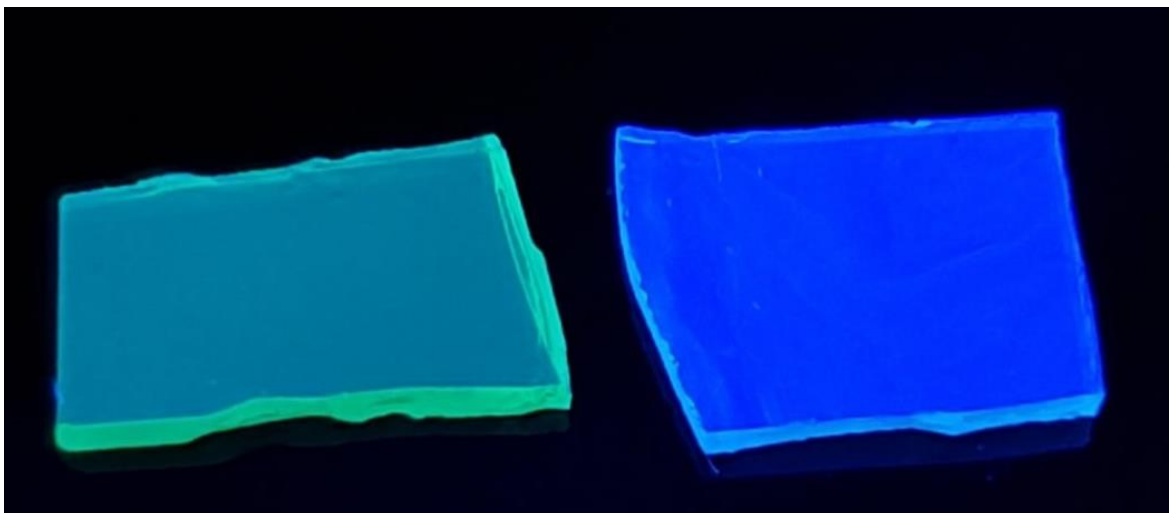


Рисунок 27 – Стекло с хлором и бромом (справа), с бромом (слева) под ультрафиолетовой лампой

3.3 Температурная зависимость нанокристаллов с бромом

Спектры люминесценции для CsPbBr₃ при разогреве от температуры жидкого азота представлены на рисунке 28.

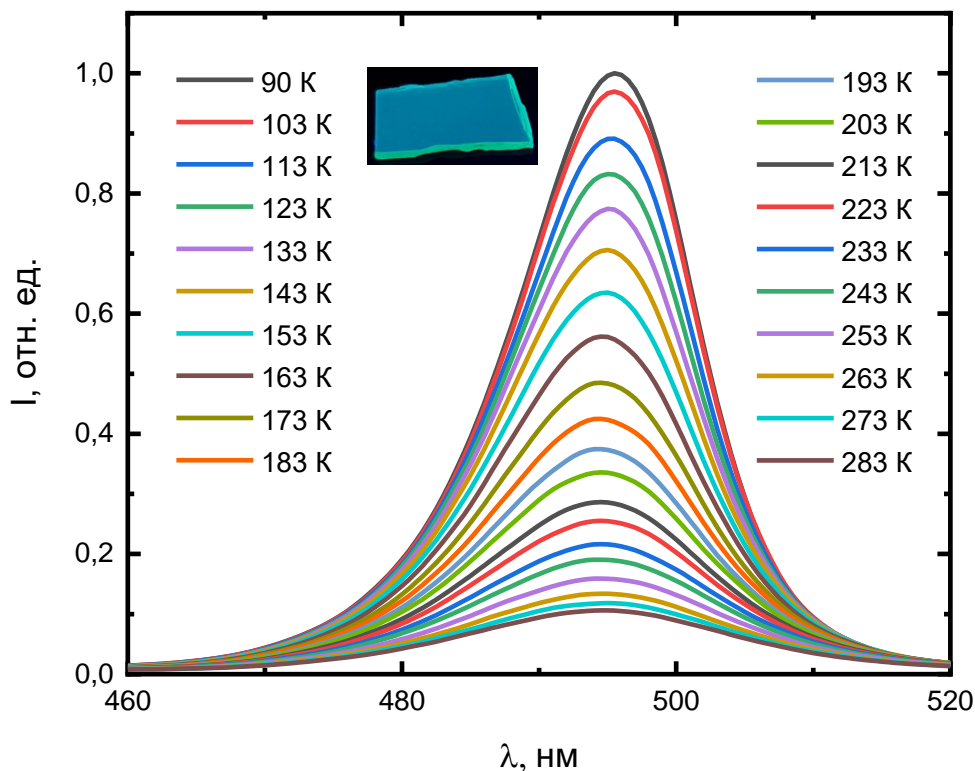


Рисунок 28 – Спектры люминесценции нанокристаллов брома при увеличении температуры от температуры жидкого азота

Данные измерения проводились с использованием жидкого азота. Спектры люминесценции при разогреве от комнатной температуры представлены на рисунке 29. Невозможно уместить все полосы люминесценции во всем диапазоне температур в одном графике из-за особенности спектрофлуориметра. При низких температурах образцы обладают очень высокой интенсивностью излучения и сигнал на приемнике прибора начинает зашкаливать, искажая полосу. При низкой же интенсивности полоса очень сильно расплывается и становится сложно извлечь точную информацию о пике длине волны излучения. Таким образом, для каждого образца, в каждом диапазоне температур приходилось

оптимально варьировать ширину щелей на входе и выходе монохроматоров. Также все спектры нормированы на единицу.

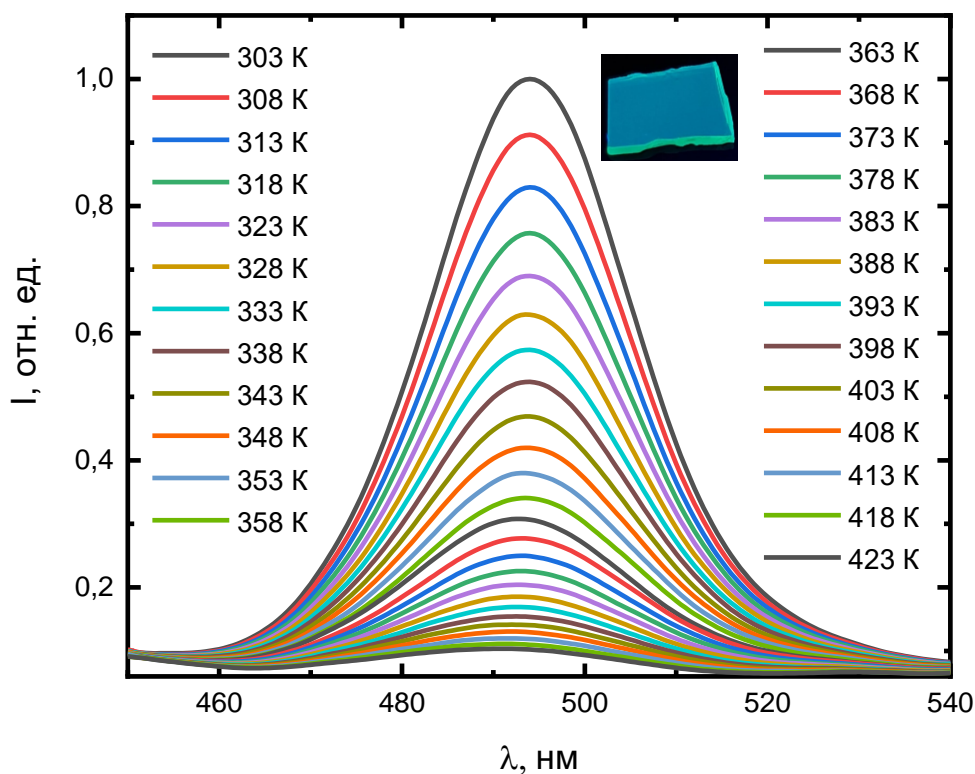


Рисунок 29 – Спектры люминесценции нанокристаллов брома при увеличении температуры от комнатной

Из графиков видно, что с ростом температуры происходит уменьшение интенсивности люминесценции с небольшим сдвигом максимума длины волны излучения в область коротких волн. Также наблюдается расплывание полос с увеличением их полуширины.

По мере увеличения температуры образца с перовскитом цезия с бромом происходит увеличение ширины запрещенной зоны активатора [41]. Данная зависимость приведена на рисунке 30.

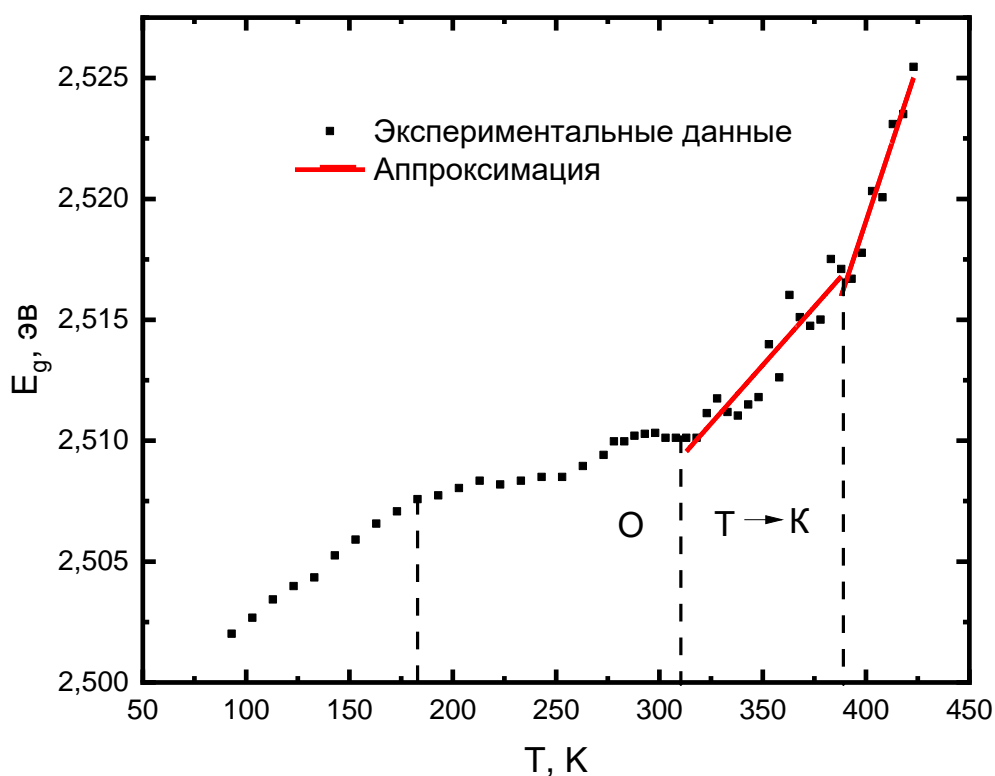


Рисунок 30 – Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры образца с нанокристаллами брома

Пик длины волны люминесценции приходится на 494 нм, таким образом, размер квантовых точек брома в данном образце составлял 6 нм. В диапазоне температур от 100 до 180 К происходит линейное увеличение ширины запрещенной зоны нанокристаллов. При 180 К происходит отклонение от линейной зависимости, что вероятнее всего связано с потерей центра симметрии кристаллической решетки. Также, начиная с 370 и 400 К происходит изменение коэффициента наклона прямой. От 310 К коэффициент составляет $0,77 \cdot 10^{-4}$ эв/К, а после 400 К $3,3 \cdot 10^{-4}$ эв/К (рисунок 31).

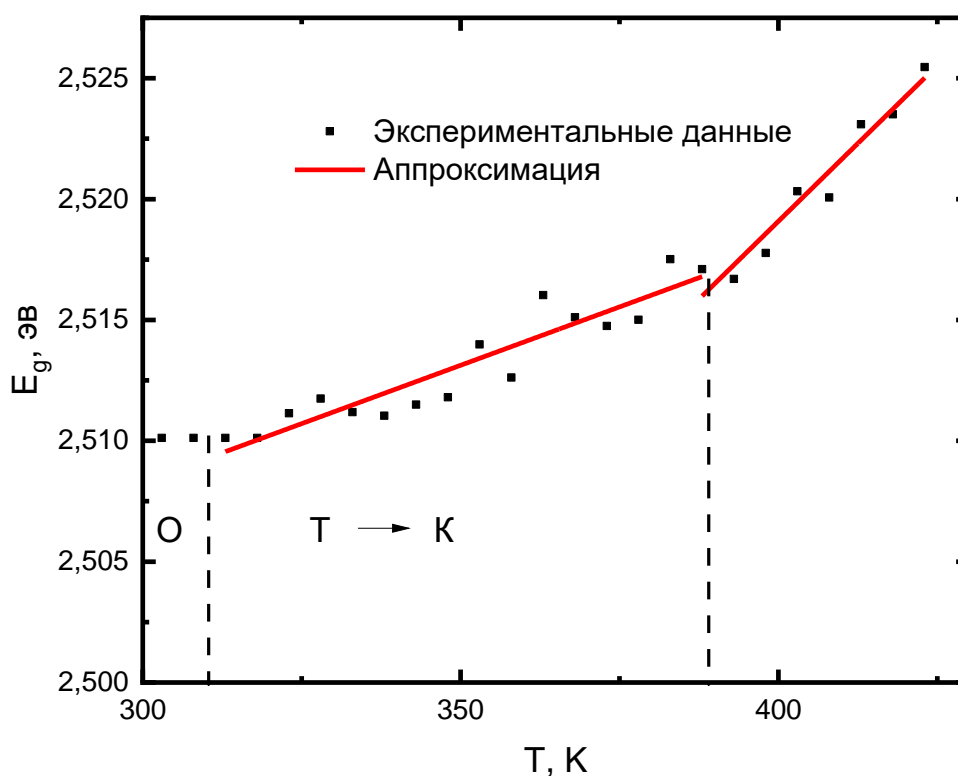


Рисунок 31 – Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры образца с нанокристаллами брома

Данное явление связано с тем, что в области температур до 310 К нанокристалл CsPbBr₃ находится в орторомбической (О) фазе. Затем, под действием температуры, он трансформируется в тетрагональную (Т) с последующим переходом в кубическую (К) [10]. К сожалению, по данным измерениям нельзя точно сказать, где именно происходит переход между тетрагональной и кубической модификацией, так как они одинаково влияют на зонную структуру.

Сам механизм изменения зонной структуры определяется электрон-фононным взаимодействием и термическим расширением нанокристалла, причем оба этих эффекта являются противоборствующими.

На рисунке 32 представлена зависимость интегральной интенсивности от обратной температуры.

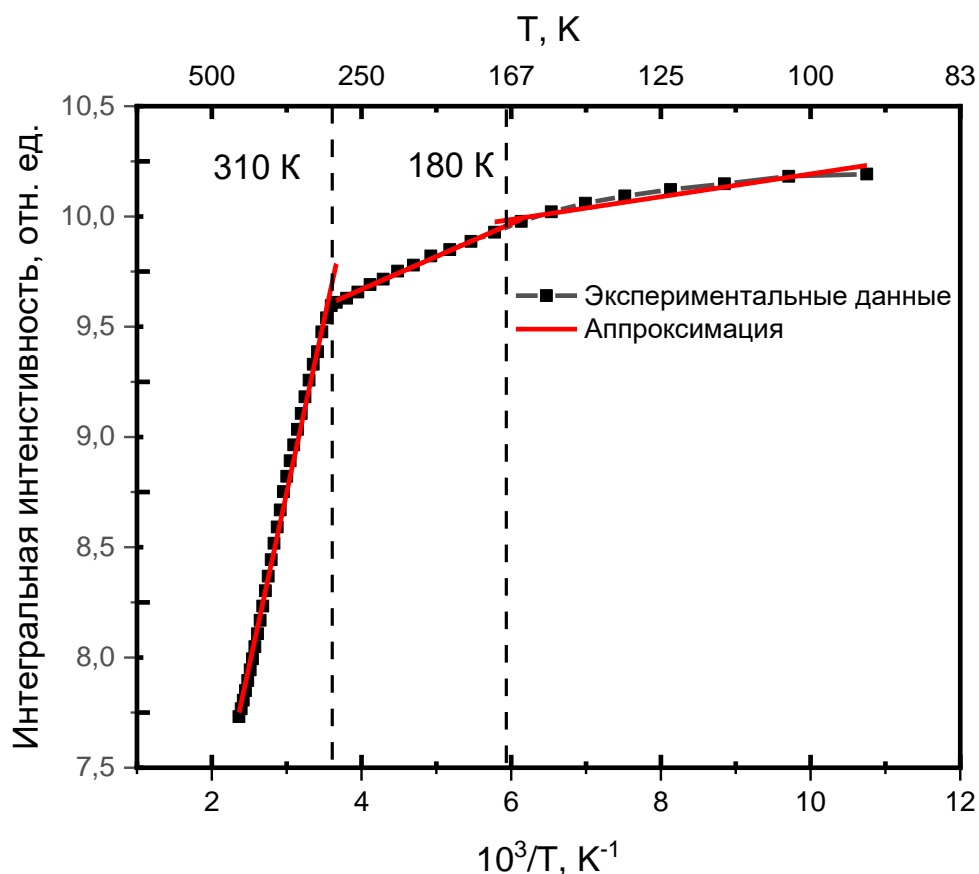


Рисунок 32 – Зависимость интегральной интенсивности от температуры в логарифмическом масштабе образца с нанокристаллами брома

Для квантовых точек характерно падение интенсивности излучения с ростом температуры, что полностью коррелирует с приведенным выше графиком и говорит об активации процессов тушения. На различных участках кривой наблюдается изменение коэффициента наклона прямой, что также объясняется перестройкой модификации перовскита. Как было указано выше, при 180 К происходит потеря симметрии кристаллической решетки. При температуре в 310 К происходит переход в тетрагональную фазу с последующей трансформацией в кубическую. Вследствие этого происходит сильное падение интенсивности фотолуминесценции. Изменения наклона аппроксимирующих кривых как для ширины запрещенной зоны, так и для интегральной интенсивности свидетельствует о том, что каждая фаза кристаллической решетки обладает своими уникальными свойствами.

3.4 Температурная зависимость смешанных нанокристаллов с бромом и хлором

На рисунке 33 приведены спектры изменения люминесценции образца $\text{CsPbCl}_{0,7}\text{Br}_{0,3}$ в зависимости от температуры, начиная с температуры жидкого азота до 203 К.

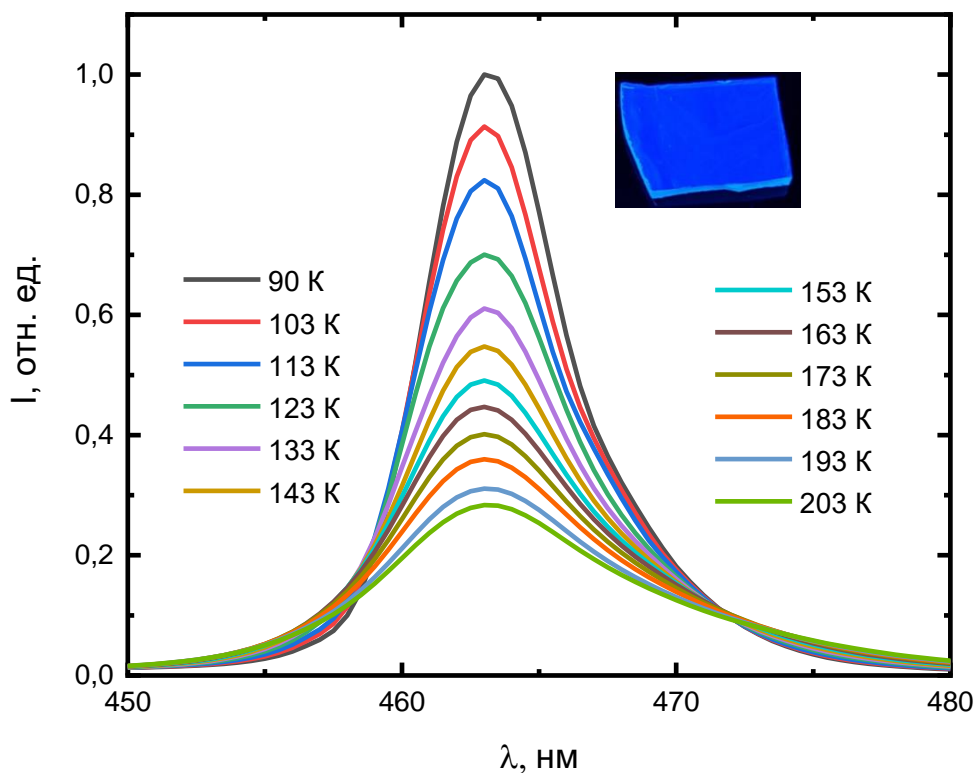


Рисунок 33 – Зависимость спектров люминесценции от температуры

Как и в случае с бромом, в данном диапазоне температур наблюдается аналогичная ситуация с тушением люминесценции, увеличением полуширины и сдвигом максимума длины волны излучения. Примечательно, что примерно с 200 К синий сдвиг заменяется красным. На рисунках 34 и 35 приведена та же зависимость в диапазоне температур от 203 К до 323 К.

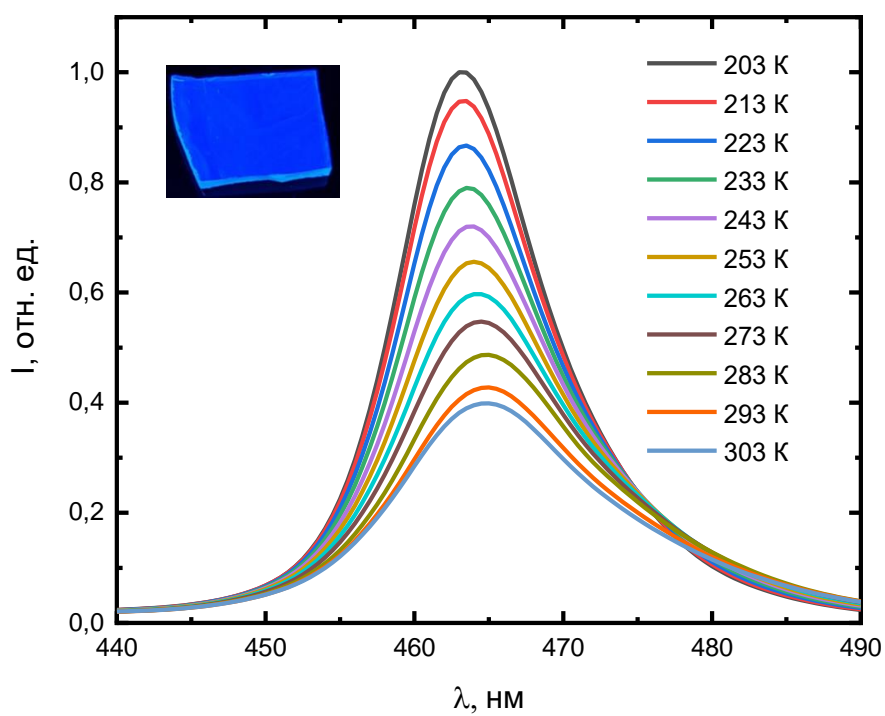


Рисунок 34 – Зависимость спектров люминесценции от температуры

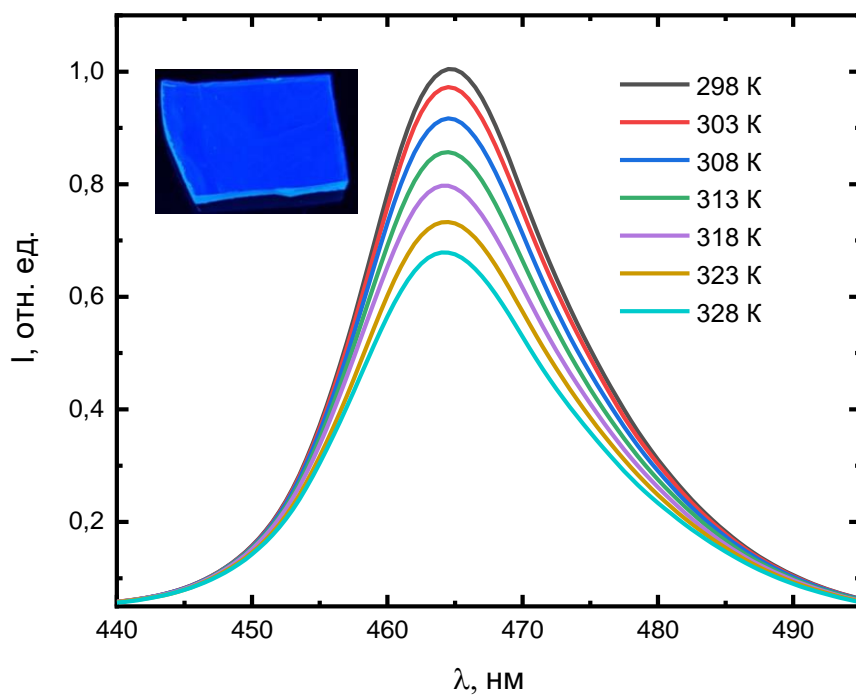


Рисунок 35 – Зависимость спектров люминесценции от температуры

На рисунке 34 наблюдается явный сдвиг максимума длины волны излучения в красную область. На 35 рисунке зависимость меняет свой характер. На вышеуказанных спектрах до комнатной температуры измерения проводились при охлаждении образца жидким азотом. На рисунке 36 представлена все та же зависимость при дальнейшем нагреве.

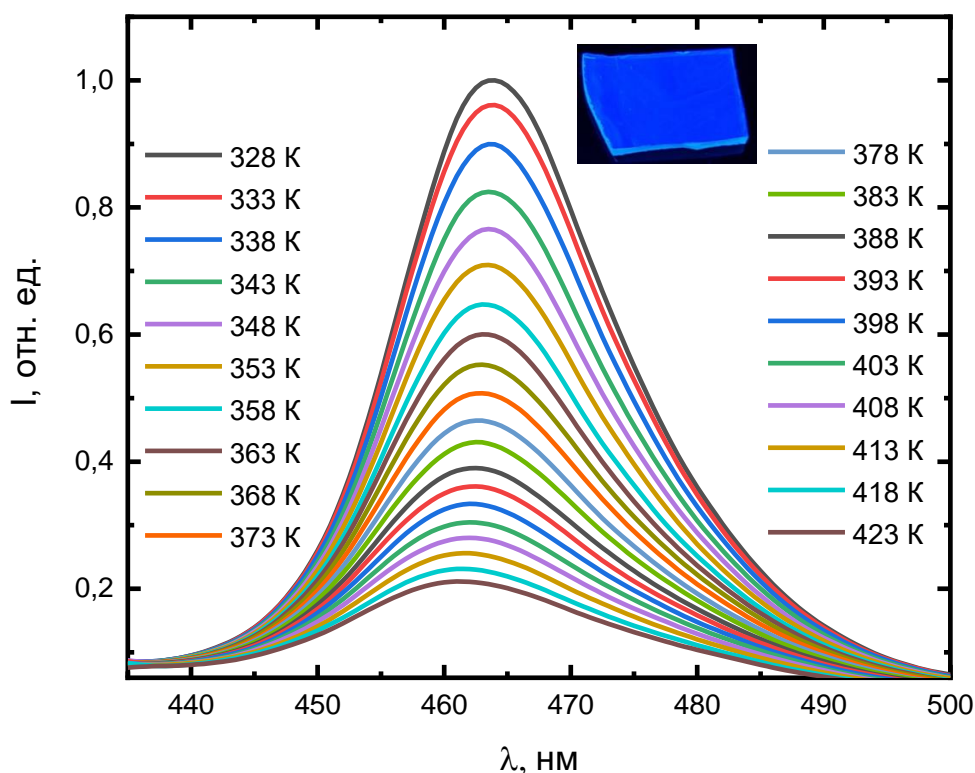


Рисунок 36 - Зависимость спектров люминесценции от температуры

При дальнейшем повышении температуры длины волны излучения продолжает сдвигаться в синюю область.

На рисунке 37 приведена зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для $\text{CsPbCl}_{0.7}\text{Br}_{0.3}$.

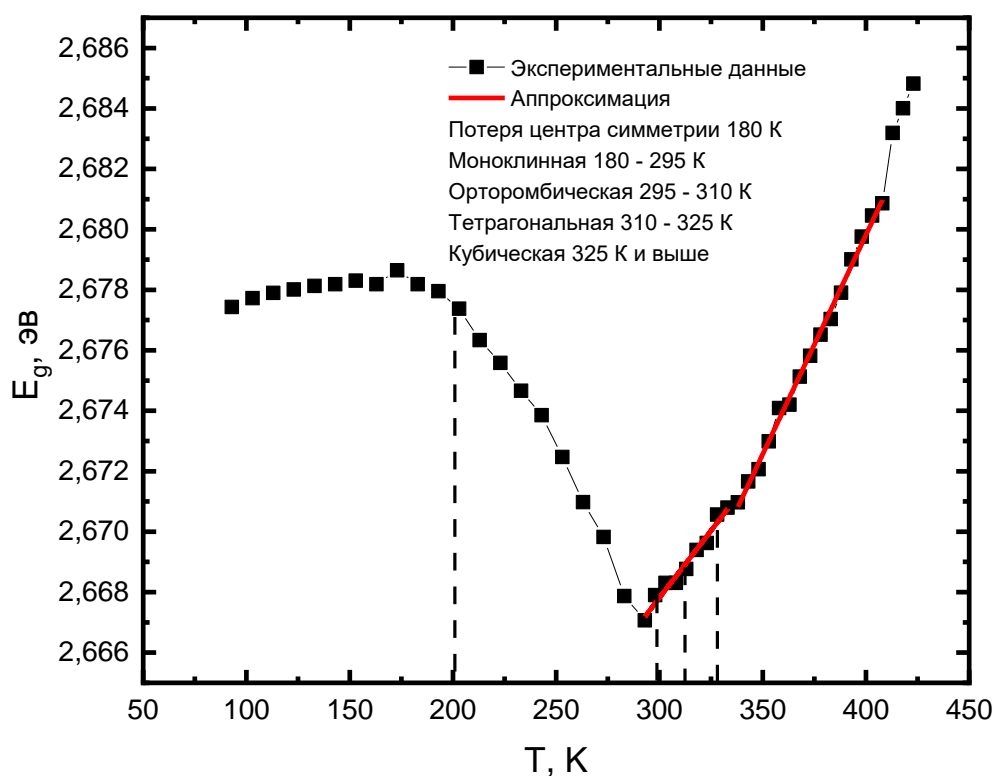


Рисунок 37 – Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для образца со смешанным нанокристаллом брома и хлора $\text{CsPbCl}_{0,7}\text{Br}_{0,3}$

Абсолютно иная зависимость наблюдается для смешанного нанокристалла. Содержание хлора в данном перовските превалирует над бромом. Информация по данной структуре ограничена лишь узким кругом исследователей и потому сложно объяснить все механизмы формирования данной зависимости. В диапазоне от 80 до 180 К наблюдается похожее с бромом увеличение ширины запрещенной зоны, но при 180 К кристаллическая решетка теряет свою симметричность и с последующим ростом температуры начинается нехарактерное полупроводникам сужение запрещенной зоны. При достижении комнатной температуры происходит фазовый переход в орторомбическую модификацию и зависимость меняет свое направление, начиная сдвиг в синюю область. Затем, при 310 Кельвинах происходит переход в тетрагональную и при 325 Кельвинах в кубическую фазу, что полностью согласуется с теоретическими сведениями. Данная зависимость

более похожа на перовскит с чистым хлором. Информации по поводу потери центра симметрии до сих пор недостаточно. От 295 до 325 К коэффициент наклона прямой составляет $0,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, от 325 К и выше 10^{-4} эВ/К.

Аналогично перовскиту с бромом, на рисунке 38 представлена зависимость интегральной интенсивности люминесценции от температуры.

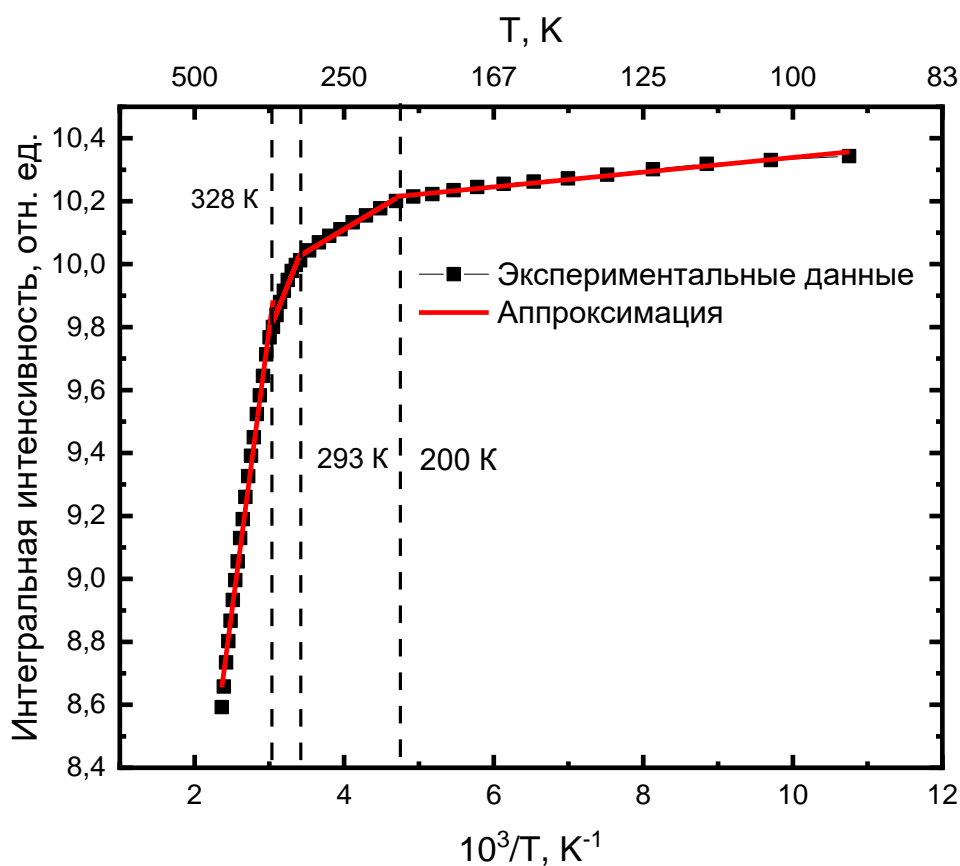


Рисунок 38 – Зависимость интегральной интенсивности от температуры в логарифмическом масштабе образца со смешанным нанокристаллом брома и хлора $\text{CsPbCl}_{0,7}\text{Br}_{0,3}$

Как и в случае с бромом, наблюдается тушение люминесценции с ростом температуры. За отклонение зависимости от линейной так же ответственны фазовые переходы. При переходе в кубическую фазу экситоны переходят в область высоких энергий, что затрудняет процесс их возникновения в области высоких температур.

Далее был исследован образец с $\text{CsPbCl}_{0.3}\text{Br}_{0.7}$. Зависимость ширины запрещенной зоны для него представлена на рисунке 39.

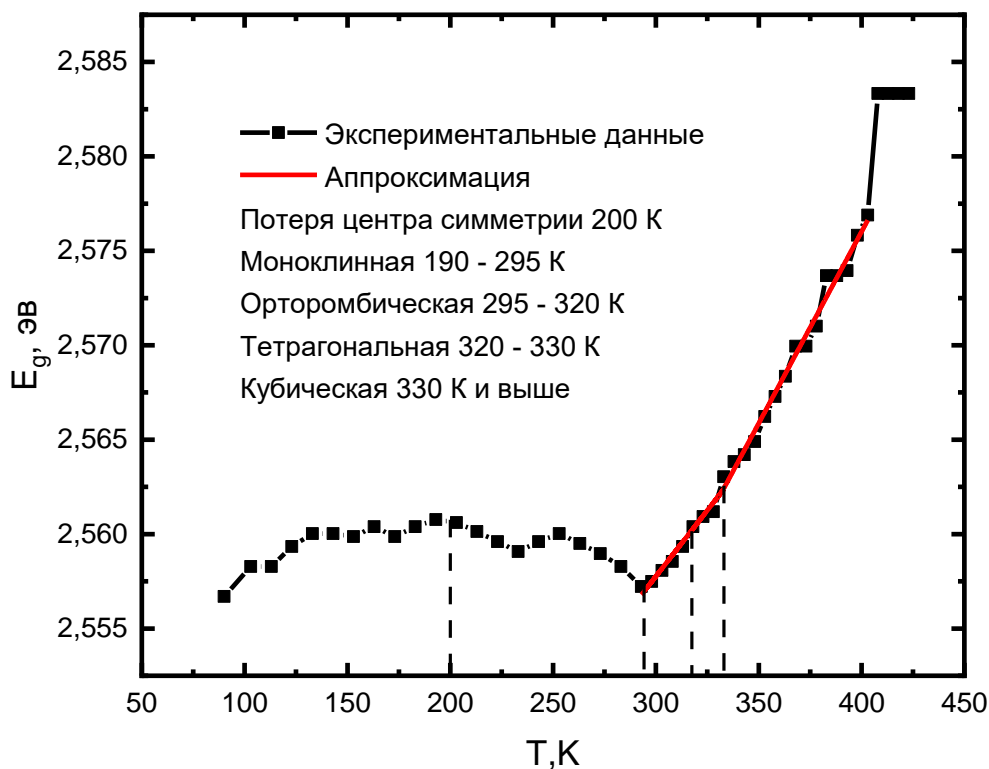


Рисунок 39 – Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для образца со смешанным нанокристаллом брома и хлора $\text{CsPbCl}_{0.3}\text{Br}_{0.7}$

В данном случае количество брома превалирует над хлором. И хоть хлора не так и много, все равно наблюдается характерное уменьшение запрещенной зоны от 180 до 295 К и наличие множественных фазовых переходов в диапазоне температур около комнатной, аналогичных чисто хлоридному перовскиту. При низких температурах наблюдается волнообразное изменение увеличения и уменьшения ширины запрещенной зоны, что можно интерпретировать как противодействие двух процессов: электрон-фононного взаимодействия и термического расширения кристаллической решетки. В связи с этим происходит периодическое увеличение силы одного над другим и наоборот. С чем связано данное

явлением на сей момент неизвестно. От 295 до 330 К коэффициент наклона прямой составляет $1,3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, от 330 К и выше $2,1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

На рисунке 40 представлена зависимость интегральной интенсивности от температуры образца с $\text{CsPbCl}_{0,3}\text{Br}_{0,7}$ в логарифмическом масштабе.

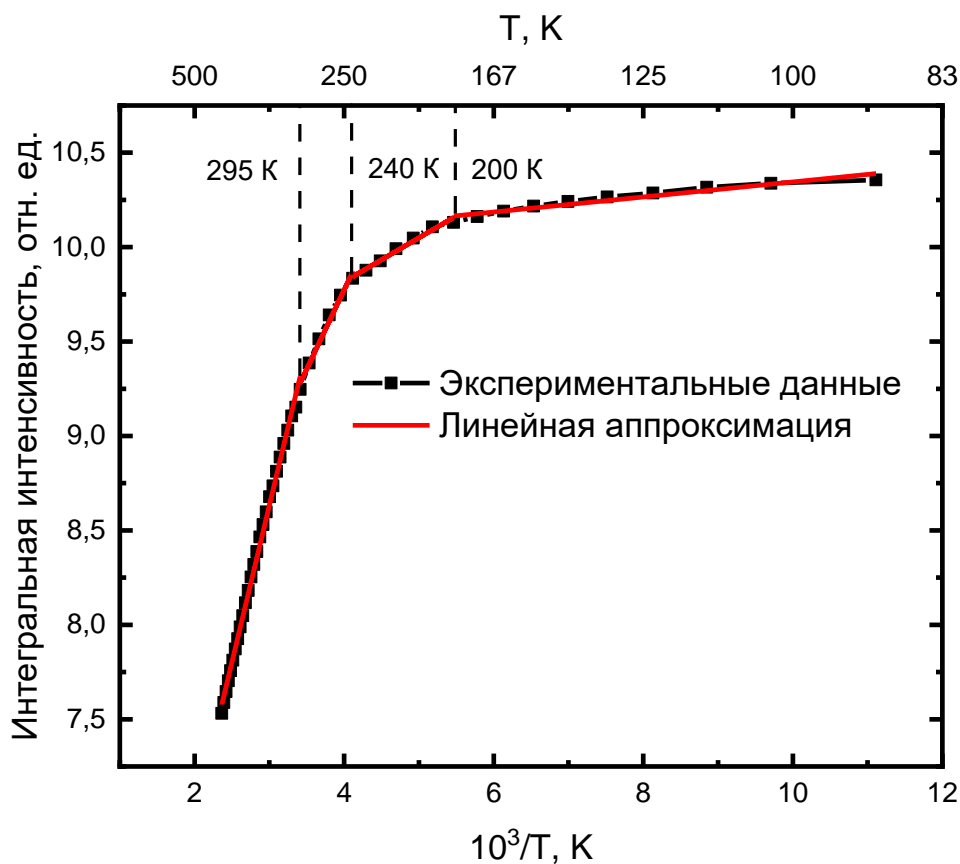


Рисунок 40 – Зависимость интегральной интенсивности от температуры для образца со смешанным нанокристаллом брома и хлора $\text{CsPbCl}_{0,3}\text{Br}_{0,7}$

Аналогично всем предыдущим образцам наблюдается тушение люминесценции с изменением наклона аппроксимирующей кривой. Если при температурах 200 и 295 К изменение связано с фазовым переходом, то неизвестно чем вызван данный эффект при 240 К. В высокотемпературной кубической фазе интенсивность излучения становится очень низкой.

Таким образом, при добавлении хлора к перовскиту брома наблюдается не только сдвиг полосы излучения в синюю область, но также меняются и свойства кристаллических решеток, обладающих своими уникальными

свойствами. Если для брома теоретически известно только о 2 фазовых переходах, то в хлоре наблюдается как минимум 5. Даже небольшое добавление хлора к бромю способствует изменению характера спектрально-люминесцентных характеристик квантовой точки от температуры. Причем чем больше брома или хлора, тем сильнее они оттягивают зависимость к своему чистому, несмешанному состоянию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе научных работ были выявлены важнейшие характеристики квантовых точек, такие как: высокая интенсивность поглощения и люминесценции с возможностью их перестройки, путем изменения размера или состава, в широкой области спектра длин волн, высокий квантовый выход, хорошая устойчивость к дефектам и воздействиям со стороны агрессивной внешней среды, благодаря внедрению их во фторофосфатное стекло.

Внедрение перовскита цезия в матрицу стекла показывает сильное увеличение устойчивости нанокристаллов к температуре, сохраняя их превосходные люминесцентные свойства на протяжении длительного времени.

Таким образом, выбирая различные лиганды для CsPbX_3 , изменяя концентрацию активатора и условия синтеза во фторофосфатном стекле, можно изменять оптические характеристики получаемых образцов. Диапазоны люминесценции и оптической плотности покрывают всю значительную часть видимого спектра, что позволяет создавать на их основе фотолуминофоры белого цвета.

В настоящее время эта тематика очень широко изучается исследователями по всему миру и будет изучаться и в будущем, позволив разработать устройства как для бытового, так и специального применения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Васильев, Р.Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. Методические рекомендации / Р. Б. Васильев, Д.Н. Дирин. // М.: ФНМ. – 2007. – С. 34.
2. Колобкова, Е.В. Учебно-методическое пособие по лабораторным работам по курсу “фотоника” / Е.В. Колобкова // СПб: Университет ИТМО – 2018. – С. 42.
3. Kovalenko, M.V. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. / M.V. Kovalenko, L. Protesescu, M. I. Bondarchuk // Science. – 2017. – V. 358. – P.745-750.
4. Fu, Y. Broad wavelength tunable robust lasing from single-crystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I) / Y. Fu, H. Zhu, C.C. Stoumpos, et al. // ACS Nano. – 2016. – V.10. – P. 7963-7972.
5. Wang, D. Polarized emission from CsPbX_3 perovskite quantum dots / D. Wang, D. Wu, D. Dong, et al. // Nanoscale. – 2016. – V.8. – P. 11565-11570.
6. Liu, P. P. Perovskite crystals for tunable white light emission / P. Liu, W. Chen, W. Wang, et al. // Chem. Mater. – 2017. – V.29. – P. 5168 –5173.
7. Mei, A. Halide-rich synthesized cesium lead bromide perovskite nanocrystals for light-emitting diodes with improved performance / A. Mei, X. Li, L. Liu, et al. // Science. – 2014. – V.345. – P. 295–298.
8. Lv, L. A hole-conductor –free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability / L. Lv, Y. Xu, H. Fang, et al. // Nanoscale. – 2016. – V.8. – P. 13589-13596.
9. Здобнова Т. А. Квантовые точки для молекулярной диагностики опухолей / Здобнова Т. А. Лебедеенко Е. Н. Деев С. М. // Acta Naturae. – 2011. – № 1(8). – С. 30-49.
10. Nedelcu, G. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I) / G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, et al. // Nano Lett. – 2015. – V.8. – P. 5635-5640.

11. Yuan, X. Photoluminescence temperature dependence, dynamics, and quantum efficiencies in Mn²⁺-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals with varied dopant concentration / X. Yuan, S. Ji, M. De Siend, et al. // Chem. Mater. – 2017. – V.29. – P. 8003-8011.
12. Tyler J. Anion Exchange and the Quantum-Cutting Energy Threshold in Ytterbium-Doped CsPb(Cl_{1-x}Br_x)₃ Perovskite Nanocrystals / J. Tyler, T. Kyle, M. Daniel, et al. // Nano Letters. – 2019. – V. 19 (3), – P.1931-1937.
13. Kovalenko, M. V. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut / M.V. Kovalenko, L. Protesescu, S. Yakinin, et. al. // Nano Lett. – 2015. – V.15. – P. 3692 – 3696.
14. Zhong, Q. H. One-pot synthesis of highly stable CsPbBr₃@ SiO₂ core-shell nanoparticles / Q. H. Zhong, M. H. Cao, H. C. Hu, et al // ACS Nano. – 2018. – V.12. – P. 8579-8587.
15. Sun, C. Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots / C. Sun, Y. Zhang, C. Ruan, et al // Adv. Mater. – 2016. – V.28. – P. 10088-10094.
16. Kroupa, D.M. Quantum-cutting Ytterbium-doped CsPb(Cl_{1-x} Br_x)₃ perovskite thin films with photoluminescence quantum yields over 190% / D.M. Kroupa, J.Y. Roh, T.J. Milstein, et al // ACS Energy Lett. – 2018. – V.3. – P. 2390-2395.
17. He, Y. High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr₃ single crystals / Y. He, L. Matei, H.J. Jung, et al // Nat. Commun. 2018. – V.9. – P. 1609.
18. Pan, G. C. Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties / G.C. Pan, X. Bai, D.W. Yang, et al // Nano Lett. – 2017. – V.17. – P. 8005-8011.
19. Hu, Q. S. Rare earthion-doped CsPbBr₃ nanocrystals / Q.S. Hu, Z. Li, Z.F. Tan, et al // Adv. Opt, Mater. – 2017. – V.6. – P. 1700864.

20. Ai, B. Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses / B. Ai, C. Liu, J. Wang, et al // Am. Ceram. – 2016. – V.99. – P. 2975-2877.
21. Di, X. X. Use of long- term stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly / X.X. Di, Z.M. Hu, J.T. Jiang, et al// Chem. Commun. – 2017. – V.53. – P, 11068-11071.
22. Ye, Y. Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals stabilized in glasses for light-emitting applications / Y. Ye, W.C. Zhang, Z.Y. Zhao, et al // Adv. Opt, Meter. – 2019. – V.7. – P. 1801663.
23. Shao, G. K_xCs_{1-x}PbBr₃ NCs glasses possessing super optical properties and stability for white light emitting diodes / G. Shao, S. Liu, L. Ding, et al // Chem. Eng. Jour. – 2019. – V.375. – P. 122031.
24. Liu, S. Precipitation and tunable emission of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Br, I) QDs in borosilicate glass / S. Liu, M. He, X. Di, et al // Cer. Int. – 2018. – V.44. – P.4496-4499.
25. Kanwat, A. Rubidium as an alternative cation for efficient perovskite light-emitting diodes / A. Kanwat, E. Moyen, S.Y. Cho, et al // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018, V.10. – 16852-16860.
26. Nam, J. K. Potassium incorporation for enhanced performance and stability of fully inorganic cesium lead halide perovskite solar cells / J.K. Nam, S.U. Chai, W. Cha, et al // Nano Lett. –2017. – V.17. – P. 2028-2033.
27. Gaponenko S. V. Applied nanophotonics / S. V. Gaponenko, V. D. Hilmi // Camb. U. Press. – 2018. – V.3. – P. 433.
28. Ai, B. Low temperature photoluminescence properties of CsPbBr₃ quantum dots embedded in glasses / B. Ai, C. Liu, Z. Deng, // PCCP. – 2017. – V.19. – P. 17349.
29. Park, Y. Room Temperature Single-Photon Emission from Individual Perovskite Quantum Dots / Y. Park, S. Guo, N. S. Makarov, et al // ACS Nano. – 2015. – V.9. – P.10386.

30. Peng, L. Room temperature synthesis of ultra-small, near-unity single-sized lead halide perovskite quantum dots with wide color emission tunability, high color purity and high brightness / L. Peng, J. Geng, L. Ai, et al // *Nanotechnology*. – 2016. – V.27. – P. 335604.

31. Morello, G. Temperature-dependent photoluminescence properties of Mn:ZnCdS quantum dots / G. Morello, M. D. Giorgi, S. Kudera, et al // *J. Phys. Chem.* – 2007. – V.111. – P. 5846.

32. Valerini, D. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix / D. Valerini, A. Creti', M. Lomascolo, et al // *Condens. Mater. Phys.* – 2005. – V.71. – P. 235409.

33. Liu, C. Analysis of thermal band gap variations of PbS quantum dots by Fourier transform transmission and emission spectroscopy / C. Liu, J. Heo, X. Zhang et al // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2008. – V.354. – P.618.

34. Olkhovets, A. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots / A. Olkhovets, R. C. Hsu, A. Lipovskii, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V.81. – P. 3539.

35. Biju, V. Temperature-Sensitive Photoluminescence of CdSe Quantum Dot Clusters / V. Biju, Y. Makita, A. Sonoda, et al // *Appl. Phys. Lett.* – 1999, - V.74. P. 13899.

36. Gaponenko, M. S. Temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dots in glass: Evidence of exciton state splitting and carrier trapping / M. S. Gaponenko, A. A. Lutich, N. A. Tolstik, et al // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2010. – V.82. – 125320.

37. Nordin. M. N. Temperature dependent optical properties of PbS nanocrystals / M. N. Nordin, J. Li, S. K. Clowes, et al // *Nanotechnology*. – 2012. – V.23. – P. 275701.

38. Jing, P. Temperature-Dependent Photoluminescence of CdSe-Core CdS/CdZnS/ZnS-Multishell Quantum Dots / P. Jing, J. Zheng, M. Ikezawa, et al // *J. Phys. Chem.* – 2009. – V.113. – P.13545.

39. Zhang, D. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires / D. Zhang, S. W. Eaton, Y. Yu, et al // Am. Chem. Soc. – 2015. – V.137. – P. 9230.

40. Wei, K. Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr₃ quantum dots / K. Wei, Z. Xu, R. Chen, et al // Opt. Lett. – 2016. – V.41. – P. 3821.

41. Mannino, G. Temperature-Dependent Optical Band Gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ Single Crystals / G. Mannino, I. Deretsiz, E. Smecca, et al // Jour. Phys. Chem. Lett. – 2020. – V.11. – P. 2490-2496.

42. Saran, R, Giant Bandgap Renormalization and Exciton–Phonon Scattering in Perovskite Nanocrystals / R. Saran, A. Heuer-Jungemann, G. Fntonios, et al // Adv. Opt. Mater. – 2017. – V.5. – P. 1700231.